

Série A, n° 3085

N° D'ORDRE : 3957

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOUIS NICOLAS

1^{re} THÈSE. — Études théoriques et expérimentales sur la structure moléculaire des polyéthylènes « haute pression ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **19 mars 1957** devant la Commission d'examen.

MM. BAUER *Président.*

LAFFITTE . . .
CHAMPETIER } *Examineurs.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1957

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOUIS NICOLAS

1^{re} THÈSE. — Études théoriques et expérimentales sur la structure moléculaire des polyéthylènes « haute pression ».

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 mars 1957 devant la Commission d'examen.

MM. BAUER. *Président.*

LAFFITTE . . }
CHAMPETIER } *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1957

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FROMAGEOT.....	T Chimie biologique.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	LAPORTE	T Physique générale et Radio-activité.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	JANET.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
PAUTHENIER.....	T Électrotechnique générale.	PETIT.....	T Biologie maritime.
DE BROGLIE	T Théories physiques.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
JOB.....	T Chimie générale.	GALLIEN	T Embryologie.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	EICHORN.....	T Biologie végétale (P. C. B.).
GARNIER.....	T Géométrie supérieure.	DE CUGNAC	T Biologie végétale (P. C. B.).
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applications.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T Chimie-Physique.
LAUGIER.....	T Physiologie générale.	THELLIER.....	T Physique du globe.
M. CURIE.....	T Physique (P. C. B.).	AUDUBERT.....	T Electrochimie.
BARRABÉ.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.	L'HÉRITIER.....	T Génétique.
G. DARMOIS.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	GRIVET.....	T Radioélectricité.
Jacques BOURCART ..	T Géographie physique et Géologie dynamique.	PONCIN.....	T Mécanique des fluides.
PLANTEFOL	T Botanique.	THIRY.....	T Mécanique appliquée.
GRASSÉ.....	T Évolution des êtres organisés.	DUBREIL.....	T Arithmétique et théorie des nombres.
PRÉVOST.....	T Chimie organique.	QUELET	T Chimie organique.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	CAGNIARD.....	T Géophysique appliquée.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	CHAMPETIER.....	T Chimie macromoléculaire.
WYART.....	T Minéralogie.	CUVILLIER	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
TEISSIER	T Zoologie.	JUNG.....	T Pétrographie.
MANGENOT.....	T Biologie végétale.	TRILLAT.....	T Microscopie et diffraction électronique.
P. AUGER.....	T Physique quantique et relativité.	WIEMANN.....	T Chimie organique et structurale.
MONNIER.....	T Physiologie des fonctions.	JACQUINOT.....	T Spectroscopie et physique céleste.
PIVETEAU.....	T Géologie.	VASSY.....	Physique de l'atmosphère.
ROCARD	T Physique (E. N. S.).	DESTOUCHES.....	Théories physiques.
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.).	M. PRUVOST.....	T Géologie.
LAFFITE.....	T Chimie générale.	AMIEL.....	T Chimie (P. C. B.).
FAVARD	T Mécanique générale.	HOCART.....	T Minéralogie.
COULOMB	T Physique du globe.	J.-P. MATHIEU.....	T Physique (P. C. B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T Biologie animale (P. C. B.).	GOUTEAUX.....	T Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....	T Chimie minérale.	MAY.....	T Biologie animale (P. C. B.).
P. DRACH	T Zoologie.	CHOQUET.....	T Calcul différentiel et intégral.
KASTLER.....	T Physique.	FELDMANN.....	Biologie (P. C. B.).
EPERUSSI.....	T Génétique.	GUINIER.....	T Physique (P. C. B.).
WURMSER.....	T Biologie physico-chimique.	JOST.....	T Biologie (P. C. B.).
RIVIÈRE.....	T Géologie (S. P. C. N.).	PORTET.....	T Calcul des probabilités.
GAUTHERET.....	T Biologie végétale (P. C. B.).	SCHWARTZ	T Méthode mathématique de la Physique.
LUCAS	T Recherches physiques.	CHOUARD	T Physiologie végétale.
A. THOMAS.....	T Biologie cellulaire.	MALAVARD	T Aviation.
ARNULF	T Optique appliquée.	BRELOT	T Calcul différentiel.
MAX MORAND	T Physique.	NORMANT	T Chimie (P. C. B.).
SOLEILLET.....	T Physique.	BÉNARD.....	T Chimie (P. C. B.).
FORTIER.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	BUVAT.....	T Botanique (E. N. S.).
DANJON	T Astronomie.	DUGUÉ.....	T Statistiques mathématiques.
		GÉLOSO.....	Chimie (S. P. C. N.).

SOULAIRAC	T Psychophysiologie.	LENNUIER.....	Physique (P. C. B.).
ULRICH.....	T Physiologie végétale.	RIZET	Génétique.
MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée.	M ^{me} TONNELAT.....	Théories physiques.
KIRRMANN.....	T Théories chimiques.	DIXMIER	Mathématiques (M. P. C.),
CHADEFAUD.....	Botanique.	SOUCHAY	Chimie (P. C. B.).
DESTRIAU	T Physique (M. C. P.).	AIGRAIN	Physique (P. C. B.).
M ^{lle} LE BRETON.....	Physiologie générale.	BRUSSET	Chimie (P. C. B.).
SALEM.....	T Mathématiques générales.	LÉVY (M.).....	Physique théorique.
LELONG.....	T Mathématiques générales.	LENORMANT	Physiologie.
DEVILLERS.....	Anatomie et histologie comparées.	M ^{me} CHAIX.....	Chimie biologique.
EHRESMANN	T Topologie algébrique.	M ^{me} HUREL-PY.....	Biologie végétale (P. C. B.).
FRANÇON	Physique (M. C. P.).	PIAUX.....	Chimie (P. C. B.).
GLANGEAUD	T Géographie physique et géologie dynamique.	BRUN	Mécanique expérimentale des fluides.
GODEMENT.....	T Mathématiques (M. P. C.).	LEDERER	Chimie biologique.
PISOT.....	T Calcul des probabilités.	M ^{me} DUBREIL-JACOTIN	Mathématiques.
ROCH (E.).....	Géologie.	M ^{me} LELONG-FERRAND	Mathématiques (E. N. S.).
SCHATZMANN.....	Astrophysique.	BELLAIR	Géologie (S. P. C. N.).
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.	COTTE.....	T Physique (M. P. C.).
ZAMANSKY.....	T Mathématiques générales.	J. DUBOIS.....	Chimie.
JOLIOT.....	T Physique nucléaire et radioactivité.	LAMOTTE.....	Zoologie.
		LE ROLLAND.....	Mécanique des fluides.
		MICHEL	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire général..... CH. MONIER

A MA FEMME

ÉTUDES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES

SUR LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE

DES POLYÉTHYLÈNES « HAUTE PRESSION »

INTRODUCTION

Les propriétés physiques et mécaniques des hauts polymères sont dans une large mesure déterminées par les particularités structurales de leurs molécules, linéaires ou ramifiées, par la grandeur de leur masse moléculaire moyenne et par l'étalement de la distribution de leurs masses moléculaires autour de cette moyenne. Il est donc important de déterminer ces caractéristiques et de les relier au mode de préparation du corps et à ses propriétés.

Le présent travail est consacré à une étude de la structure moléculaire des polyéthylènes préparés sous haute pression, c'est-à-dire à l'étude de la distribution de leurs masses moléculaires, et, dans les limites compatibles avec les possibilités de l'analyse, à celle de leurs ramifications. Il est divisé en deux parties : dans la première, nous étudions les caractéristiques de la distribution théorique des masses moléculaires et des ramifications telle qu'elle résulte des calculs cinétiques de polymérisation basés sur les hypothèses généralement admises pour le mécanisme des réactions de polymérisation vinylique. La seconde partie est consacrée à l'étude expérimentale de ces caractéristiques sur une douzaine d'échantillons de polyéthylènes commerciaux à l'aide des techniques classiques de fractionnement et de mesure des masses moléculaires.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE THÉORIQUE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE
DES POLYÉTHYLÈNES

CHAPITRE I

CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES SUR LA SYNTHÈSE
ET LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE
DES POLYÉTHYLÈNES « HAUTE PRESSION »

Les polyéthylènes « haute pression » sont préparés par polymérisation directe de l'éthylène, induite par des catalyseurs convenables. Cette synthèse s'effectue à haute température (200 à 280 °C) et sous des pressions très élevées (1 000 à 2 000 atm.) en présence de faibles traces d'oxygène comme catalyseur. L'amorçage de la polymérisation peut aussi avoir lieu sous l'action de peroxydes organiques. Aucun solvant n'est nécessaire, le polymère étant soluble dans le monomère comprimé. Il est précipité à la fin de l'opération par décompression et refroidissement.

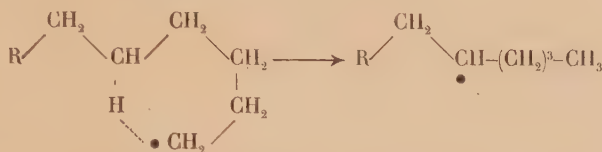
Réactions d'amorçage

Le mécanisme de la réaction d'amorçage de la polymérisation est mal connu. Quand l'oxygène est utilisé comme catalyseur, on a de fortes raisons de penser que cet amorçage s'effectue par l'intermédiaire d'un peroxyde instable de l'éthylène. On admet généralement, et nous admettrons aussi dans cette étude théorique, que cet amorçage catalysé produit des mono radicaux.

Réactions de transfert

Une complication caractéristique des réactions de synthèse du polyéthylène « haute pression » est l'intervention de nombreuses réactions de transfert engendrant des ramifications dans la molécule du polymère. La présence de ces ramifications très nombreuses a été décelée par spectrographie infrarouge (1-7). Elle explique les variations de densité et du taux de cristallinité en fonction des conditions de préparation et les différences de comportement physique et mécanique de polyéthylènes de masses moléculaires voisines. Il semble bien que la grosse majorité des ramifications soit constituée par des chaînes très courtes (quelques

atomes de carbone) : l'examen, en lumière infrarouge polarisée, de polyéthylène fortement orienté par étirage (8) montre en effet que ces ramifications ne s'orientent pas d'une manière prédominante dans le sens des molécules. ROEDEL (9) explique leur formation, par une hypothèse ingénieuse : transfert intramoléculaire d'un radical libre et migration correspondante d'un atome d'hydrogène dans la molécule repliée sur elle-même suivant le schéma ci-dessous :



Cette hypothèse expliquerait parfaitement la formation de chaînes latérales à 3, 4 et 5 atomes de carbone, avec une probabilité plus forte pour les chaînes à 4 atomes de carbone. Sa validité a été contestée parce qu'on a cru déceler la présence de nombreuses chaînes latérales à 2 atomes de carbone seulement (10). Il nous semble néanmoins que l'idée d'après laquelle ces ramifications courtes seraient produites, en cours de croissance, par une isomérisation de la molécule, dont le mécanisme exact reste peut-être à préciser, est valable et nous l'admettons dans ce qui suit.

Toutefois, certaines anomalies dans les propriétés mécaniques d'échantillons de polyéthylène préparés à un taux de conversion élevé (forte élasticité à l'état fondu, faible résistance à la traction et faible allongement à la rupture) font penser que les polymères ainsi obtenus comportent en outre des ramifications dont la longueur est comparable à celle des molécules elles-mêmes (9). L'origine de ces longues ramifications résiderait dans une réaction de transfert intermoléculaire suivant le mécanisme proposé par FLORY :

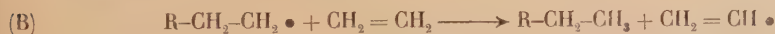


L'intervention de ces réactions de transfert modifie considérablement la cinétique de polymérisation et surtout la distribution des masses moléculaires du polymère formé, comme l'a montré BEASLEY (11).

Réactions de terminaison

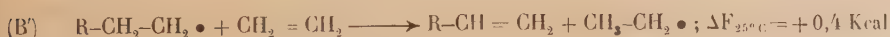
Les réactions de terminaison les plus courantes sont de trois types :

a. Transfert au monomère.



Cette réaction est tout à fait improbable comme l'a montré BRYANT (12) parce que la variation d'énergie libre correspondante est fortement positive à la température ordinaire (+ 13 Kcal). Comme elle n'entraîne pas de variation sensible d'entropie, sa probabilité augmente peu avec la température.

La réaction de transfert suivante :

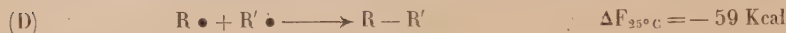


est plus probable (8, 12).

b. Réaction de terminaison mutuelle sans combinaison (« disproportionation »).



c. Réaction de terminaison mutuelle avec combinaison (copulation).



On peut aussi concevoir des réactions de terminaison mutuelle du polymère actif avec le monomère activé, mais beaucoup plus rares à cause de la très faible concentration du monomère activé.

On peut tirer des calculs de BEVINGTON (13), relatifs à la thermodynamique des réactions entre radicaux, la conclusion, qu'aux températures et aux pressions couramment utilisées pour la synthèse des polyéthènes, les réactions de copulation sont plus probables que les réactions de disproportionation. Il ne s'ensuit pas toutefois nécessairement que ce soient les seules réactions de terminaison possibles.

Les résultats de l'analyse structurale des polyéthylènes par spectrographie infrarouge nous éclairent dans une certaine mesure sur le mécanisme et l'importance relative des diverses réactions de terminaison. On trouve en effet dans ces polymères des liaisons éthyléniques présentes sous trois formes (3, 4, 6, 8) et réparties de la manière suivante :

Groupes vinyliques terminaux : $-CH=CH_2$ dans la proportion de 10 p. 100 à 20 p. 100 (fig. 1a);

Groupes vinyliques substitués : $-CH=CH-$ dans la proportion de 10 p. 100 à 20 p. 100 (fig. 1b);

Groupes vinyliques : $>C=CH_2$ dans la proportion de 80 p. 100 à 60 p. 100 (fig. 1c).

Les deux premiers types sont presque toujours en proportion sensiblement égale dans le même polyéthylène. Les groupes éthyléniques dans leur ensemble sont généralement présents dans la proportion de 0,3 à 1 groupe par molécule de polymère⁽¹⁾. D'après CROSS et coll. (3) cette proportion resterait constante dans les fractions de poids moléculaires différents, tirées d'un même polyéthylène, tout au moins dans la zone des poids moléculaires faibles et moyens.

Enfin il existe une corrélation certaine entre le taux des liaisons éthyléniques et le degré de ramification des molécules. (Tableau I et fig. 2). Les résultats obtenus par des auteurs différents divergent toutefois assez fortement, ce qui est probablement imputable à des erreurs systématiques de mesure, la détermination en valeur absolue du degré de ramification étant encore assez incertaine.

Désignons par b le nombre des réactions (A) qui sont intervenues dans la synthèse d'un ensemble de m molécules du polymère, par t le nombre des réactions de transfert au monomère (B'), par d le nombre des réactions de disproportionation (C) et par c le nombre des réactions de copulation (D). b est aussi le nombre total des nœuds d'où partent les ramifications à longue chaîne. Si N est le nombre des

(1) Ce résultat se déduit des mesures de CROSS et coll. (3) en augmentant leurs masses moléculaires d'environ 40 p. 100 pour les mettre en accord avec les déterminations de masses moléculaires effectuées dans le présent travail, des mesures de FORMIGONI (6) en estimant les masses moléculaires d'après le grade de l'échantillon, de celles de RUGG et coll. (4) et de nos propres mesures (tableau I ci-après).

extrémités de chaîne (ramifications à longue chaîne incluses, mais origine de la molécule exclue), on voit d'après la considération des réactions de terminaison, que $N = b + t + 2d$.

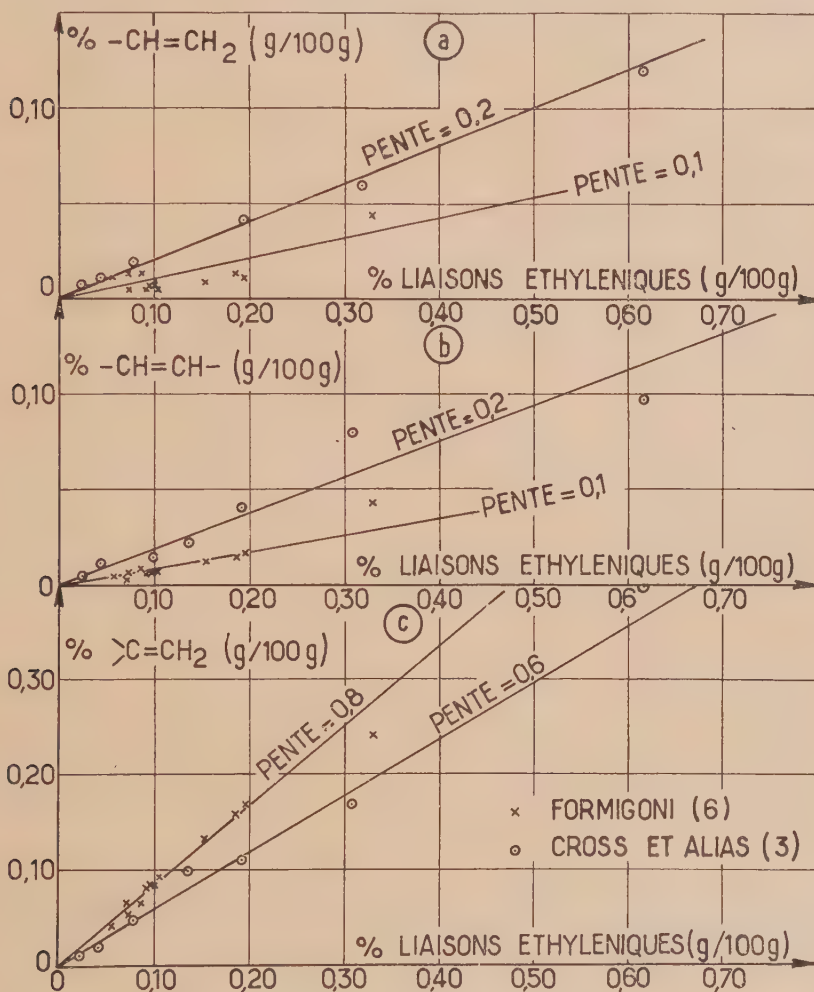


FIG. 1

Répartition des liaisons éthyléniques dans les polyéthylènes. En abscisse, pourcentage de liaisons éthyléniques dans le polymère (g %). En ordonnée, pourcentage dans le polymère des liaisons éthyléniques de différentes natures : (a) $-\text{CH}=\text{CH}_2$; (b) $-\text{CH}=\text{CH}-$; (c) $>\text{C}=\text{CH}_2$.

D'autre part la considération de la structure des molécules formées nous conduit à l'équation :

$$N = \sum_{i=1}^m \left\{ \sum_{j=1}^{c_i+1} (b_j + 1) - 2c_i \right\} = b + m - c$$

en considérant la molécule i comme formée par la réunion de $c_i + 1$ molécule j soudées les unes aux autres par copulation, chacune d'elles comportant b_j nœuds.

TABLEAU I ⁽¹⁾

*Ramifications et liaisons éthyléniques dans des échantillons de polyéthylène
provenant de sources différentes*

ÉCHANTILLON		[η] (dl/g) (a)	MASSE	CH ₃ /100 C	CONCENTRATION en	
			MOLÉCULAIRE moyenne en nombre M _n (b)		LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES	
				(c)	en g/100 g (d)	en nombre par molécule
Alkathène grade 2. . .	Originel.	1,09	30.600	2,05	0,0256	0,33
	Fraction 20.	0,45	15.900	2,40	—	—
	Fraction 14.	1,05	57.000	2,05	—	—
	Fraction 2.	1,75	62.000	1,80	—	—
Alkathène grade 7. . .	Originel.	0,97	22.700	3,50	0,0455	0,43
	Fraction 19.	0,48	17.700	3,55	—	—
	Fractions 1 + 2.	1,49	54.000	2,45	—	—
Alkathène grade 20. . .	Originel.	0,88	17.000	3,0	0,0397	0,28
	Fraction 15.	0,40	13.200	3,05	—	—
	Fraction 10.	0,76	34.400	2,65	—	—
	Fraction 6.	1,10	45.500	2,60	—	—
Alkathène grade 70. . .	Originel.	0,75	15.300	3,85	0,0781	0,50
	Fraction 18.	0,20	4.300	5,25	—	—
Alathon.	Originel.	1,01	19.700	3,45	—	—
	Fraction 3.	1,79	60.000	3,05	—	—
	Fraction 22.	0,424	14.700	3,30	—	—

(a) $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque mesurée dans la tétraline à 80° C.

(b) Les masses moléculaires moyennes en nombre des échantillons non fractionnés ont été calculées à partir des résultats de leur analyse par fractionnement suivant le procédé décrit en détail dans la II^e partie de ce travail (Chap. II). Les masses moléculaires moyennes en nombre des fractions ont été calculées à partir de leurs masses moléculaires moyennes viscosimétriques en les corrigeant pour tenir compte de la polydispersité des masses moléculaires dans ces fractions (courbes de la fig. 23, II^e partie, chap. II).

(c) Calculé à partir du coefficient d'extinction pour la fréquence 890 cm⁻¹ mesuré à la température ordinaire sur des films de polymère d'environ 1/10 mm d'épaisseur à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à simple faisceau. La relation entre coefficient d'extinction et taux de CH₃ a été établie à l'aide d'échantillons de n-hexadécane, n-dotriacontane et de polyéthylènes de teneur connue en CH₃.

(d) Le taux des liaisons éthyléniques est calculé, à raison de 24 g. par C = C à partir des déterminations d'indice d'iode. Le mode opératoire suivi est celui de Fournicot (6). On remarque que, contrairement à ce que feraient supposer les écarts systématiques entre les résultats des différents auteurs (fig. 2), les résultats du tableau ci-dessus ne révèlent pas d'écart systématique dans la relation du taux des liaisons éthyléniques au taux des ramifications pour deux polyéthylènes de source différente (Polythènes « Bakélite » et Alkathènes).

⁽¹⁾ Les mesures par spectrographie infrarouge rapportées dans le présent tableau ont été effectuées au laboratoire de M. le Professeur BARCHWITZ par M. HENRY. Les déterminations chimiques du taux des liaisons éthyléniques ont été effectuées au laboratoire central des Services chimiques de l'État par M^{lle} COURTECUISE. Je tiens à les remercier ici l'un et l'autre.

TABLEAU I (suite)

ÉCHANTILLON		$[\eta]$ (dl/g) (a)	MASSE MOLÉCULAIRE moyenne en nombre M_n (b)	$\text{CH}_2/100 \text{ C}$ (c)	CONCENTRATION en LIAISONS ÉTHYLÉNIQUES	
					en g/100 g (d)	en nombre par molécule
DYNJ.....	Originel.....	1,03	21.500	2,55	0,0382	0,34
	Fraction 20.....	0,625	36.900	2,25	—	—
	Fraction 4.....	1,59	59.000	1,50	—	—
DYNH.....	Originel.....	0,90	16.100	2,90	0,0425	0,29
	Fraction 16.....	0,45	15.000	2,80	—	—
	Fraction 1.....	1,70	45.000	1,80	—	—
DYLT.....	Originel.....	0,56	8.800	5,6	0,1343	0,49
	Fraction 11.....	0,504	15.800	4,4	—	—
DYGT.....	Originel.....	0,345	4.300	8,8	0,253	0,45
	Fraction 9.....	0,45	12.000	6,2	—	—

(a) (b) (c) (d) Voir notes page précédente.

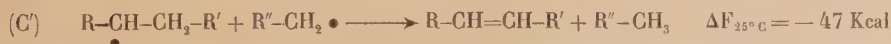
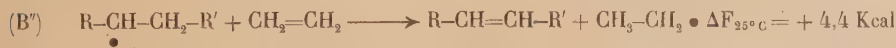
En égalant les deux expressions de N et en appelant t' , d' , c' les nombres respectifs de réactions de transfert au monomère, disproportionation et copulation par molécule de polymère formée, on obtient :

$$(1) \quad t' + 2d' + c' = 1.$$

Pour $c' = 0$, $t' = 0$, on a $d' = 1/2$, c'est-à-dire qu'on devrait trouver un groupe vinylique terminal pour 2 molécules de polymère.

Pour $c' = 0$, $d' = 0$, on a $t' = 1$: on devrait trouver un groupe vinylique terminal par molécule de polymère.

Or, on en trouve rarement plus d'un pour 10 molécules de polymère et souvent beaucoup moins. Il faut, il est vrai, tenir compte de la présence des groupes vinyliques substitués qui peuvent être engendrés par des réactions de transfert au monomère et de disproportionation portant sur des radicaux libres secondaires :



Le rapport de la concentration en radicaux libres secondaires à la concentration en radicaux libres primaires est sensiblement égal à celui du nombre des ramifications au nombre des monomères polymérisés (2 à 10 p. 100 en général). A moins que les constantes de vitesse des réactions (B'') et (C') ne soient nettement plus

élevées que celles des réactions (B') et (C), en dépit de leur bilan thermodynamique un peu moins favorable, ce qui serait surprenant, la formation de groupes vinyliques substitués en proportion comparable à celle des groupes vinyliques terminaux ne paraît guère explicable par ce mécanisme.

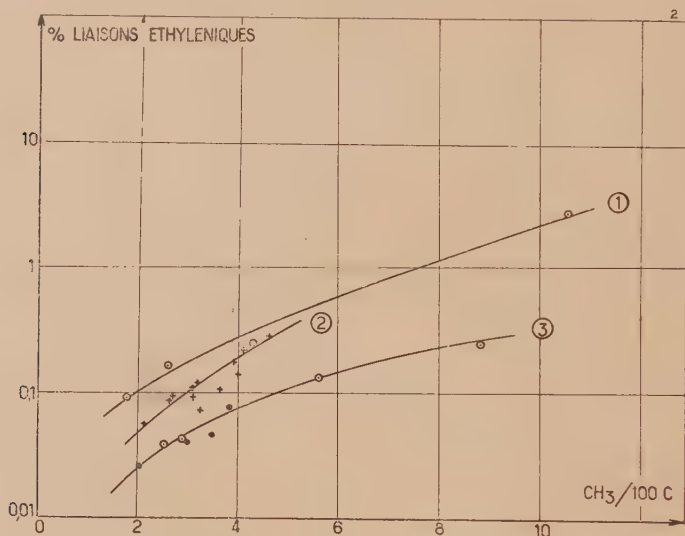


FIG. 2

Pourcentage de liaisons éthyliques dans les polyéthylènes en fonction du taux des ramifications

1. ○ Rugg, Smith et Wartman (4) [Polythènes Bakélite];
2. + Formigoni (6);
3. ● Alkathènes
- Polythènes Bakélite

} Tableau I.

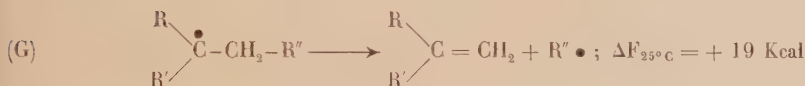
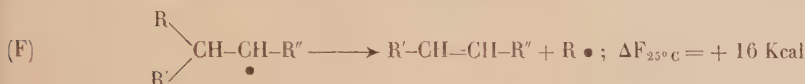
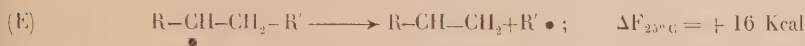
On pourrait envisager que les groupes vinyliques terminaux se transforment en groupes vinyliques substitués et en groupes vinylidène par des réactions secondaires arrachant l'un des atomes d'hydrogène de la liaison éthyliques : réaction de transfert intermoléculaire ou attaque par l'oxygène présent comme catalyseur. Mais l'une ou l'autre de ces réactions ne paraissent pouvoir affecter qu'une proportion infime de groupes vinyliques terminaux. A moins que les hydrogènes de la liaison éthyliques ne soient particulièrement sensibles aux réactions de transfert intermoléculaire, ce qui semble exclu du fait du bilan énergétique très défavorable de la réaction (B), les groupes vinyliques ne peuvent guère être attaqués par ces réactions que dans la même proportion que les groupes méthyléniques, c'est-à-dire très probablement à raison de 1 p. 1 000 au maximum. Quant à l'attaque par l'oxygène elle ne peut guère se produire que dans la même proportion que pour les molécules d'éthylène (certainement moins de 1 p. 1 000). Il en résulte que ni les groupes vinyliques substitués, ni les groupes vinylidène ne peuvent se former en proportion appréciable à partir des groupes vinyliques terminaux, donc à partir des réactions de transfert au monomère et de disproportionation. D'autre part le pourcentage des groupes vinyliques terminaux indique que ces réactions ne peuvent être prédominantes. On en conclut donc que la réaction de copulation sont beaucoup plus fréquentes que les réactions de transfert au monomère et de disproportionation, ce qui confirme les résultats des calculs de BEVINGTON.

Réactions secondaires de dépolymérisation

Il reste toutefois à expliquer la présence des groupes vinyliques substitués et des groupes vinylidène.

Les études de OAKES et RICHARDS (14) sur la dépolymérisation thermique des polyéthylènes en l'absence d'oxygène ont montré que : *a.* cette dépolymérisation engendre précisément les trois types de liaison éthylénique dont il a été question et eux seuls; *b.* la rupture se porte préférentiellement sur les points d'attache des ramifications; *c.* elle se manifeste d'une manière notable à partir de 300 °C et sa vitesse croît rapidement avec la température.

RUGG, SMITH et WARTMAN (8), en accord avec les deux auteurs précédents, interprètent ces phénomènes de dépolymérisation par une réaction en chaîne amorcée par des radicaux libres, les trois types de liaison éthylénique se formant par les réactions suivantes :



et ils admettent que ces réactions interviennent aussi d'une manière appréciable dans la synthèse des polyéthylènes.

Ces réactions seraient impossibles à la température ordinaire du fait de la variation d'énergie libre fortement positive qu'elles entraînent. Mais, comme la variation d'entropie est aussi positive, ΔF diminue fortement quand la température augmente. Dans le polymère inactif, ces réactions ne se produisent qu'à une température minima de 300 °C, nettement plus élevée que celles utilisées pour la synthèse des polyéthylènes. Mais en présence d'un catalyseur dont le rôle est de faire apparaître des radicaux libres, ces réactions peuvent se produire à des températures beaucoup plus basses, si ces radicaux libres sont répartis le long de la chaîne du polymère. Or, les réactions de transfert intermoléculaire et les réactions d'isomérisation ont précisément pour effet de transférer le long de la chaîne les radicaux libres terminaux. La réaction (E) peut se produire à chaque amorce de ramification sur un carbone secondaire et la réaction (G) à chaque amorce de ramification sur un carbone tertiaire dont l'hydrogène, plus labile, est plus sensible aux réactions de transfert⁽¹⁾. La réaction (F), en revanche, paraît moins probable, parce que la probabilité d'apparition d'un radical libre sur l'un des carbones

(1) D'après RICE et RICE (*The Aliphatic Free Radicals*, 1937) les probabilités de rupture de la liaison C-H sont respectivement, à 300 °C dans les rapports de : 1 pour le carbone primaire, 3 pour le carbone secondaire, 33 pour le carbone tertiaire.

adjacents à un carbone tertiaire paraît plus faible, à moins qu'on ne puisse admettre qu'une réaction d'isomérisation du type :



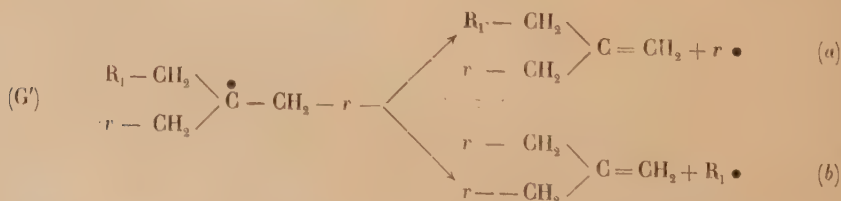
soit susceptible d'accompagner la rupture d'une liaison de valence du carbone tertiaire.

L'intervention des réactions de dépolymérisation expliquerait la corrélation constatée sur la figure 2 entre la formation des liaisons éthyléniques et l'apparition des chaînes latérales dans les polyéthylènes. Comme les réactions (E) à (G) font apparaître une liaison éthylénique par molécule de polymère, quelle que soit sa longueur, cette explication permet aussi de comprendre que la proportion des doubles liaisons par molécule varie assez peu dans les différentes fractions tirées d'un même polymère⁽¹⁾. Elle paraît donc plausible. Si on l'accepte, elle conduit à reviser la conclusion posée à la fin du paragraphe précédent, relativement à la prédominance des réactions de copulation comme réactions de terminaison. Appelant D' le nombre de réactions de dépolymérisation par molécule de polymère formée, l'équation (1) devient :

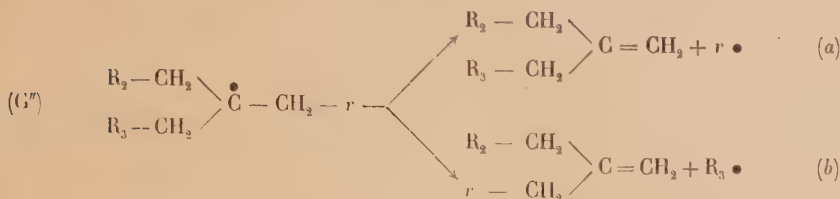
$$(2) \quad D' + t' + 2d' + c' = 1$$

et si l'on considère d' comme négligeable, on voit que c' serait le complément à 1 du nombre de liaisons éthyléniques par molécule. Il serait donc compris généralement entre 0 et 0,70.

Nous allons maintenant examiner l'effet de ces réactions de dépolymérisation éventuelles sur la distribution des masses moléculaires du polymère. La très grande majorité des radicaux libres impliqués dans les réactions (E) à (G) proviennent de l'isomérisation des molécules en cours de croissance et par conséquent les fragments qui se détachent de la chaîne sont très courts dans la presque totalité des cas. En effet, désignons par R une branche à chaîne longue et par r une branche à chaîne courte (quelques atomes de carbone) et étudions par exemple la réaction G qui paraît la plus fréquente. Elle peut s'écrire :



⁽¹⁾ Cette explication est en fait trop sommaire. On peut montrer, en se servant des résultats des deux chapitres suivants, que le nombre de doubles liaisons par molécule croît avec le poids moléculaire de la fraction dans la zone des forts poids moléculaires. Dans le domaine des bas poids moléculaires, ce nombre peut croître ou décroître suivant que les réactions de transfert intermoléculaire l'emportent ou non sur les réactions de copulation.



Les réactions (G') affectent les radicaux libres tertiaires qui proviennent de deux isomérisations successives, les réactions (G'') ceux qui proviennent d'une isomérisation suivie d'un transfert intermoléculaire portant sur l'hydrogène labile du carbone secondaire. Les réactions (E) et (F) se subdiviseraient également en réactions analogues.

Du point de vue de leur influence sur la distribution des masses moléculaires et des ramifications à longue chaîne, les réactions (G', a) et (G'', a) sont pratiquement équivalentes à des réactions de transfert au monomère. La réaction (G', b) a un effet double. D'une part, elle engendre des oléfines relativement volatiles dont une partie peut être perdue lors de la séparation monomère-polymère et dont la présence affecte le degré de polymérisation moyen en nombre, mais non les moyennes d'ordre supérieur de la masse moléculaire. D'autre part, cette réaction, qui détache un court fragment de la chaîne sans interrompre sa croissance, provoque un léger ralentissement de la réaction de propagation. Comme elle peut se produire avec une égale probabilité à n'importe quel stade de la croissance, on peut en tenir compte en diminuant légèrement la constante de vitesse de la propagation. La réaction (G'', b), en revanche, est une véritable réaction de dépolymérisation entraînant la scission d'une longue chaîne.

A priori le pourcentage des réactions (G'') par rapport aux réactions (G') doit être de l'ordre de celui des ramifications à chaîne longue par rapport aux ramifications à chaîne courte. Si l'on admet, comme on le fait généralement, qu'il y a moins d'une ramification à chaîne longue par molécule de polymère (sur la base d'une moyenne en nombre) ce pourcentage serait inférieur à 1/20 ou 1/50.

Il resterait à préciser la fréquence relative des réactions (a) par rapport aux réactions (b) ce que nous ne pouvons pas faire faute de connaître leurs énergies d'activation. Nous tirerons néanmoins quelques indications de l'étude de leur différence d'énergie libre : $\Delta F_a^0 - \Delta F_b^0$. BRYANT (12) a montré que l'énergie libre de formation des radicaux n-alkyle, $\Delta F^0(n)$, pour n assez grand, est de la forme $A + Bn$. (A et B, constantes, n nombre d'atomes de carbone du radical; $n \geq 6$.) De même, l'énergie libre de formation des molécules de n-alcènes-1 est de la forme $A' + Bn$ et nous admettrons que celle des hydrocarbures contenant un groupe vinylidène et 4 à 5 atomes de carbone au moins de part et d'autre de ce groupe est de la forme $A'' + Bn$. Des formules analogues sont valables pour les enthalpies et entropies de formation. Si l'on désigne par n_1 le nombre d'atomes de carbone du radical alkyle r , la différence d'énergie libre des réactions (a) et (b) est :

$$\Delta F_a^0 - \Delta F_b^0 = \Delta F^0(n_1) - (A + Bn_1).$$

Pour $n_1 = 3$, ce qui correspond à des ramifications à 4 atomes de carbone, cette différence est de 2,5 Kcal pour la réaction supposée effectuée à 25 °C, à l'état gazeux sous 1 atmosphère. Les différences d'enthalpie et d'entropie correspondantes sont respectivement 2,15 Kcal et 1,2 cal/degré. Mais ces valeurs doivent

être corrigées. Il faut leur ajouter la différence des enthalpies et des entropies de liquéfaction des produits de réactions (a) et (b) et la différence de leurs entropies de dissolution à l'état liquide.

Les enthalpies et entropies d'évaporation sous la pression atmosphérique s'évaluent par les formules :

$$(\Delta H)_{\text{évap.}} = \lambda; \quad (\Delta S)_{\text{évap.}} = \lambda/T + R \log p.$$

λ est la chaleur molaire de vaporisation à la température T et p la pression de vapeur saturante, en atmosphères, à cette température. Dans les séries homologues d'hydrocarbures, et en particulier dans les n -alkanes, $(\Delta H)_{\text{évap}}$ et $(\Delta S)_{\text{évap}}$ croissent d'une manière linéaire avec n , pour $n > 5$ [$(\Delta H)_{\text{évap}} = A_1 + B_1 n$; $(\Delta S)_{\text{évap}} = A_2 + B_2 n$] ⁽¹⁾. Admettant qu'il en est de même pour les radicaux n -alkyle et pour les molécules d'hydrocarbure contenant un groupe vinyldène et 4 ou 5 atomes de carbone au moins de part et d'autre de ce groupe, admettant en outre que, pour $n < 5$, les écarts par rapport à la loi linéaire sont les mêmes pour les radicaux n -alkyle que pour les n -alkanes, on trouve que la correction à ajouter est minime et égale aux écarts :

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 n_1 - \Delta H (n_1)_{\text{évap.}} &\sim 0,35 \text{ kcal.}; \\ A_2 + B_2 n_1 - \Delta S (n_1)_{\text{évap.}} &\sim 0,5 \text{ cal./deg.} \end{aligned} \quad (n_1 = 3).$$

Les corrections d'entropie de dissolution des liquides se calculent par les formules classiques donnant l'entropie d'une solution diluée de polymère. Désignons par $[R_1 - r]$, $[r - r]$, $[R_2 - R_3]$, $[R_2 - r]$, les concentrations respectives, en nombre par unité de volume, des molécules engendrées par les réactions (G', a) à (G'', b), par $[R_1 \cdot]$, $[R_3 \cdot]$, $[r \cdot]$ celles des radicaux libres, par x_1 , x_2 , x_3 les degrés de polymérisation, généralement très supérieurs à n_1 de R_1 , R_2 , R_3 .

Pour les réactions (G') :

$$\Delta S_a - \Delta S_{b \text{ dissol.}} = R \log \frac{2n_1 + 4}{n_1} \cdot \frac{[R_1 \cdot] [r - r]}{[r \cdot] [R_1 - r]}.$$

Pour les réactions (G'') :

$$\Delta S_a - \Delta S_{b \text{ dissol.}} = R \log \frac{x_2 x_3}{n_1 (x_2 + x_3)} \cdot \frac{[R_3 \cdot] [R_2 - r]}{[r \cdot] [R_2 - R_3]}.$$

Pour $n_1 = 3$, pour une réaction supposée effectuée à 200 °C en solution sous 1 atmosphère de pression et en admettant que les différences d'enthalpie et d'entropie des réactions (a) et (b) gardent jusqu'à 200 °C leur valeur pour 25 °C, on trouve alors :

Pour les réactions (G') :

$$\Delta F_a - \Delta F_b = 1,7 - 0,946 \log \frac{[R_1 \cdot] [r - r]}{[r \cdot] [R_1 - r]} \text{ kcal.}$$

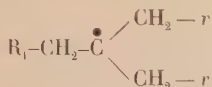
(1) En nous servant des données de la littérature relatives aux n -alkanes comportant 3 à 9 atomes de carbone d'une part et 16 à 18 atomes de carbone d'autre part, nous trouvons, à 27 °C et pour $n \geq 5$:

$$\begin{aligned} (\Delta H)_{\text{évap}} &= 0,40 + 1,18 n \text{ Kcal}; & \Delta S_{\text{évap}} &= 12,0 + 1,65 n \text{ cal/deg}; \\ (\Delta F)_{\text{évap}} &= -3,2 + 0,686 n \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Pour les réactions (G'') :

$$\Delta F_a - \Delta F_b = 2,5 - 0,946 \text{ Log } \frac{x_2 x_3}{3 [x_2 + x_3]} \frac{[R_3^*] [R_2 - r]}{[r^*] [R_2 - R_3]} \text{ kcal.}$$

Appelons A_1 la concentration en nombre par unité de volume des radicaux libres :



v_a et v_b les vitesses respectives des réactions (G', a) et (G', b) de dépolymérisation de ces radicaux, $[R^*]$, A, V_a , V_b , les sommes de $[R_1^*]$, A_1 , v_a , v_b étendues à toutes les structures et longueurs de chaîne possibles de R_1 , v la vitesse globale de l'ensemble des réactions (E), (F), (G), v' la vitesse des réactions d'amorçage de la polymérisation, θ le temps moyen qui s'écoule entre deux additions successives de monomère sur un même radical libre, P_n le degré de polymérisation moyen en nombre du polymère formé.

Il semble que les ramifications à chaîne courte comportent un nombre pair d'atomes de carbone (10), donc r un nombre impair. Il paraît improbable que les réactions d'amorçage de la polymérisation puissent conduire à de tels radicaux qui doivent être engendrés uniquement par les réactions (E), (F), (G). Au contraire les radicaux $[R_1^*]$ doivent être engendrés en majorité par les réactions d'amorçage et de polymérisation normales.

Alors :

$$[r^*] < v\theta \quad \text{et} \quad [R^*] \sim v'P_n\theta.$$

Comme les liaisons éthyléniques sont sensiblement moins nombreuses que les molécules de polymère, $v' > v$, donc $[R^*]/[r^*] > P_n$.

Si nous admettons que :

$$[R_1^*]/[R^*] \sim A_1/A = (v_a + v_b)/(V_a + V_b),$$

on a pour les réactions (G') :

$$\Delta F_a - \Delta F_b < 1,7 - 0,946 \text{ Log } [P_n V_b (v_a + v_b) / v_a (V_a + V_b)].$$

On en déduit que :

$$\Delta F_a - \Delta F_b < 0$$

tant que :

$$v_a < (P_n/6) v_b,$$

donc tant que :

$$V_a < (P_n/6) V_b.$$

Les réactions (G', a) conduisent donc à des produits thermodynamiquement plus stables, tant que v_a/v_b est inférieur à une limite très élevée. Une étude analogue effectuée sur les réactions (G'') conduit à une conclusion analogue, la limite étant

du même ordre de grandeur et croissant avec le rapport des vitesses des réactions (G') aux vitesses des réactions (G'') parce que la grande majorité des molécules de concentration $[R_2 - r]$ provient des réactions (G', a). Une augmentation de pression sur la solution peut favoriser quelque peu les réactions (b), dans la mesure où le volume de leurs produits est inférieur à celui des produits des réactions (a). Mais on voit néanmoins que les réactions (a) sont thermodynamiquement favorisées par rapport aux réactions (b). La raison en est que les réactions (b) conduisent à une accumulation improbable de molécules $(r-CH_2)^2-C-CH_2$ toutes identiques entre elles, quelle que soit la structure de R_1 , tandis que les réactions (a) produisent un mélange de molécules de polymère dont la structure varie avec R_1 . Nous ferons l'hypothèse que les réactions (a) sont nettement plus fréquentes que les réactions (b).

Les réactions (G'', b), qui sont les seules susceptibles de provoquer une dépolymérisation sensible sont relativement rares. A cause des difficultés de calcul qu'entraîne leur prise en compte dans les équations cinétiques, nous ferons l'approximation de les négliger. Il faut bien remarquer que, si limitée que soit leur intervention, leur effet sur les moments d'ordre supérieur des masses moléculaires n'est jamais négligeable, surtout que la probabilité des réactions (G'') croît avec le degré de polymérisation et celle des réactions (G'', b) également, quoique plus lentement. Cet effet se conjugue et se confond partiellement avec l'effet de ralentissement de la vitesse des réactions de transfert intermoléculaire au-delà d'une certaine taille de molécules, dont nous parlerons un peu plus loin et que nous négligeons aussi.

Tableau des réactions de synthèse des polyéthylènes

Nous récapitulons dans le tableau II ci-contre les réactions que nous considérons comme susceptibles de concourir à la formation du polymère.

Dans l'étude théorique des chapitres suivants, nous ferons abstraction de l'ensemble des réactions de dépolymérisation puisqu'il est possible de tenir compte de la majorité d'entre elles d'une manière indirecte (augmentation de la vitesse de transfert au monomère, diminution de la vitesse de propagation). Nous ferons en outre abstraction des réactions (6) de transfert intramoléculaire, ou, en termes plus généraux, des réactions d'isomérisation des molécules actives de polymère provoquant la formation de ramifications à chaîne courte. Ces réactions conduisent en effet à une densité uniforme de répartition de ces ramifications le long de la chaîne du polymère puisque leur probabilité d'apparition est la même à n'importe quel stade de la croissance de la chaîne. Ce point acquis, il nous suffira donc d'étudier la distribution des masses moléculaires et des ramifications à chaîne longue engendrées par transfert intermoléculaire. Or, la réaction (6) ne modifie ni la vitesse de croissance, ni le degré de polymérisation, ni le nombre de ramifications à longue chaîne de la molécule qu'elle affecte. Elle n'apporte donc aucune contribution aux équations cinétiques qui permettent de déterminer la distribution des masses moléculaires et les ramifications à longue chaîne. Elle peut par conséquent être ignorée.

TABLEAU II

NATURE	RÉACTION	ΔF_{25°
Amorçage... (1)	$R + O \longrightarrow R\bullet$	
Propagation . (2)	$R\bullet + CH_2 = CH_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2\bullet$	- 12 Kcal.
Transfert au monomère... (3)	$R-CH_2-CH_2\bullet + CH_2 = CH_2 \longrightarrow R-CH=CH_2 + CH_3-CH_2\bullet$	+0,4 Kcal.
Disproportionation..... (4)	$R-CH_2-CH_2\bullet + R'-CH_2-CH_2\bullet \longrightarrow R-CH=CH_2 + R'-CH_2-CH_3$	- 51 Kcal.
Copulation.. (5)	$R\bullet + R'\bullet \longrightarrow R-R'$	- 59 Kcal.
Transfert intramoléculaire (6)	$R-(CH_2)_4-CH_2\bullet \longrightarrow R-\dot{C}H-(CH_2)_3-CH_3$	- 6 Kcal. env.
Transfert intermoléculaire (7)	$R-CH_2\bullet + R'-CH_2-R'' \longrightarrow R-CH_3 + R'-\dot{C}H-R''$	- 6 Kcal.
Dépolymérisation..... (8)	$R-CH-CH_2-R' \longrightarrow R-CH=CH_2 + R'\bullet$	+ 16 Kcal.
..... (9)	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ \dot{C}-CH_2 \\ \diagdown \\ R' \end{array} R'' \longrightarrow \begin{array}{c} R \\ \diagup \\ C=CH_2 \\ \diagdown \\ R' \end{array} + R'\bullet$	+ 19 Kcal.
..... (10)	$\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ CH-\dot{C}H-R'' \\ \diagdown \\ R' \end{array} \longrightarrow R'-CH=CH-R'' + R\bullet$	+ 16 Kcal.

Vitesses de réaction

Pour les réactions (2) à (5) du tableau II, les vitesses de réactions ont évidemment proportionnelles aux concentrations, dans le mélange réactionnel, des espèces moléculaires intéressées. Pour la réaction (7), nous ferons l'hypothèse que la vitesse est proportionnelle à la concentration en nombre des molécules actives qui cèdent leur radical libre et à la concentration en masse des molécules inactives qui cèdent leur atome d'hydrogène. Cette hypothèse est nécessaire pour pouvoir mener le calcul de bout en bout. Elle suppose que la probabilité de présence de la molécule active qui cède son radical libre, est la même en tout point du volume de la solution, y compris celui occupé par les molécules de polymères inactives. En solution très diluée, cette hypothèse est manifestement fautive, à cause de la structure granuleuse de la solution mise en évidence par FLORY (15) : les configurations dans lesquelles les molécules de polymère restent extérieures l'une à l'autre sont beaucoup plus probables que celles correspondant à leur interpénétration et les contacts polymère-polymère se limitent dans ce cas à la périphérie des molécules. Mais à partir du moment où la solution est suffisamment concentrée pour que son volume devienne égal ou inférieur à la somme des volumes qu'occuperait chaque molécule isolée du polymère, toutes ces molécules viennent au contact permanent les unes des autres, la solution perd sa structure granuleuse, la

densité de répartition du polymère devenant sensiblement uniforme. Dès lors les molécules actives engendrées par polymérisation se développant à l'intérieur du volume déjà occupé par les autres molécules du polymère, leur probabilité de présence devient la même en tout point de la solution et l'hypothèse posée plus haut se vérifie sensiblement. La concentration minima correspondante serait de l'ordre de 1 p. 100 pour un polyéthylène ayant une masse moléculaire viscosimétrique de quelques dizaines de milliers si l'on peut appliquer la formule de FLORY (16) au calcul des dimensions moléculaires. Elle serait donc bien inférieure aux taux de conversion généralement adoptés dans la synthèse des polyéthylènes (5 à 20 p. 100). Il faut toutefois remarquer que quand le jeu des réactions de transfert intermoléculaire aboutit à la formation d'un certain nombre de très grosses molécules de polymère comportant de très nombreuses ramifications à longue chaîne, la densité de répartition du polymère dans la solution cesse d'être uniforme, parce que ces grosses molécules ont une structure plus compacte et une densité en polymère plus forte que les molécules qui les entourent. La probabilité de pénétration des molécules actives du polymère dans ces grosses molécules doit alors décroître fortement et la probabilité d'un transfert de radical libre affectant ces grosses molécules décroîtrait au lieu de croître proportionnellement à leur degré de polymérisation. Il doit en résulter une limitation de la taille des molécules formées dont la théorie qui suit ne tient aucun compte. Cet effet se conjugue avec celui de la dépolymérisation éventuelle.

Procédés de polymérisation

La polymérisation de l'éthylène comprimé, en présence d'un catalyseur peut être, du point de vue purement mécanique, conduite de différentes manières :

Un procédé que nous baptiserons dans la suite de ce travail, *procédé I*, consiste à injecter à vitesse constante le monomère et le catalyseur mélangés en proportions constantes dans une chambre de réaction dont le contenu est homogénéisé par une agitation convenable et à soutirer en continu le mélange partiellement polymérisé à une vitesse égale à la vitesse d'introduction du monomère. Il s'établit alors un régime stationnaire dans lequel la proportion de chaque espèce moléculaire se fixe à une valeur constante. Ce procédé continu de polymérisation en mélange homogène est particulièrement facile à étudier puisqu'il permet de substituer aux équations différentielles de la cinétique chimique des équations entières plus faciles à résoudre.

Un procédé discontinu, que nous baptiserons *procédé II*, consiste à introduire une certaine masse de monomère et de catalyseur dans une chambre de réaction, dont le contenu est homogénéisé par une agitation convenable, à l'y laisser réagir pendant un temps fixé et à recueillir les produits de la polymérisation à la fin de l'opération.

Un procédé continu, que nous baptiserons *procédé III*, consiste à injecter le mélange monomère-catalyseur à l'extrémité d'un réacteur tubulaire de diamètre petit par rapport à sa longueur et à recueillir en continu le mélange partiellement polymérisé à l'autre extrémité du réacteur dont la température est maintenue constante sur toute sa longueur. Si l'on pouvait supposer que le mélange en réaction progresse à une vitesse uniforme en tout point de la section du réacteur tubulaire ce procédé serait équivalent au procédé II. Mais, en général, on ne peut pas faire cette approximation parce que les lois de l'écoulement visqueux exigent que la vitesse d'écoulement décroisse régulièrement de l'axe à la périphérie du

tube. Si l'écoulement est laminaire, le mélange contenu dans chaque couronne cylindrique concentrique à l'axe du tube évolue pour son propre compte, au fur et à mesure de sa progression, suivant les lois cinétiques du procédé II, mais le temps de réaction et le taux de conversion du monomère en polymère croissent avec la distance à l'axe du tube.

Ce sont les trois procédés types les plus simples qu'on puisse imaginer. Ils conduisent à des distributions de masses moléculaires ayant des caractéristiques tout à fait différentes mais présentant toutes ce caractère commun d'être extraordinairement étalées par suite de l'intervention des réactions de greffage intermoléculaire. Le procédé I a été étudié par BEASLEY (11) en l'absence de réactions de terminaison par copulation. Le procédé II a été étudié par BAMFORD et TOMPA (17), d'une manière approfondie quand les réactions de copulation n'interviennent pas et d'une manière très sommaire quand elles interviennent. Dans les trois chapitres qui suivent, nous étudierons successivement les trois procédés de polymérisation ci-dessus dans le cas général où les réactions de terminaison ont lieu en partie par transfert au monomère, en partie par disproportionation et en partie par copulation. Dans ce cas général, le problème de la détermination de la distribution des masses moléculaires et des ramifications ne comporte pas de solution analytique. Mais l'étude des moments de la distribution nous fournira néanmoins des indications qui nous permettront de comparer entre eux les différents procédés, de caractériser l'effet de l'intervention combinée des réactions de copulation et de transfert intermoléculaire et de dégager des lois qualitatives générales.

Pour pouvoir comparer d'une manière précise les résultats de cette étude théorique avec les résultats expérimentaux de la deuxième partie de ce travail, il aurait été nécessaire de connaître la manière exacte dont a été conduite l'opération de polymérisation des échantillons commerciaux étudiés. Ce n'est possible qu'en ce qui concerne le « Lupolen H » dont le procédé de fabrication a été décrit en détail (18) et s'apparente au procédé III. Les procédés de fabrication des autres polyéthylènes n'ont pas été publiés. On sait seulement que ce sont des procédés continus répondant aux caractéristiques exposées au début du présent chapitre et vraisemblablement intermédiaires entre le procédé I et le procédé II.

Remarquons, pour terminer, qu'avec les hypothèses posées plus haut relativement aux vitesses de réaction, chaque portion de la molécule du polymère croît et se ramifie, sans être influencée par le comportement du reste de la même molécule. Dans ces conditions, on peut traiter le problème de la dépolymérisation, évoquée plus haut, d'une manière tout à fait indépendante du problème de la polymérisation. Il est en effet équivalent de supposer que la macromolécule se scinde en un point de ramification, au cours de sa polymérisation ou après l'arrêt de toutes les réactions de polymérisation. Le problème se ramène alors à l'étude de la dépolymérisation d'une molécule ramifiée dont les nœuds constituent les points faibles. Ce problème n'a pas été traité à notre connaissance. Nous ne tenterons pas de l'aborder ici.

CHAPITRE II

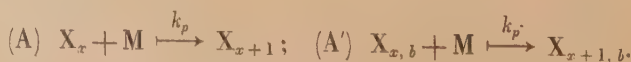
DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES
ET DES RAMIFICATIONS DANS LE PROCÉDÉ I DE POLYMÉRISATION*Notations utilisées*

Nous désignons par :

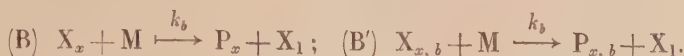
X_x	une molécule active de polymère de degré de polymérisation x ;
$n(x)$	la concentration en nombre de ces molécules par unité du volume réactionnel;
P_x	une molécule inactive de polymère de degré de polymérisation x ;
$N(x)$	la concentration en nombre par unité de volume de ces molécules;
$X_{x,b}$	une molécule active de polymère, de degré de polymérisation x et comportant b ramifications à longue chaîne;
$n(x, b)$	la concentration de ces molécules (nombre par unité de volume);
$P_{x,b}$	une molécule inactive de polymère de degré de polymérisation x à b ramifications;
$N(x, b)$	la concentration de ces molécules;
X_1	une molécule de monomère activée;
M	une molécule de monomère inactive;
n_1	la concentration du monomère activé;
N_1	celle du monomère inactif;
$[R]$	la concentration totale des radicaux libres portés par les molécules du polymère;
$[P]$	la concentration en polymère exprimée en nombre de monomères polymérisés par unité de volume;
q	le débit d'injection du monomère et de soustraction du mélange polymérisé (en volume par unité de temps);
V	le volume de la chambre de réaction.

Schéma des réactions. — Il s'écrit de deux manières différentes suivant qu'on entre ou non dans le détail du mécanisme de formation des ramifications. Nous laissons de côté la réaction d'amorçage dont il n'est pas essentiel de préciser la nature. Nous supposons, comme on le fait généralement, que les deux types de radicaux libres, ceux qui, en bout de chaîne provoquent la croissance du polymère et ceux qui, le long de la chaîne ont été engendrés par transfert intermoléculaire possèdent la même réactivité.

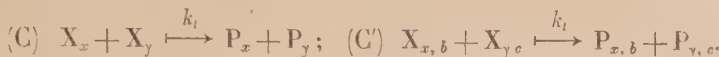
Propagation :



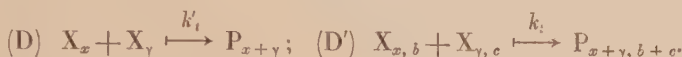
Transfert au monomère :



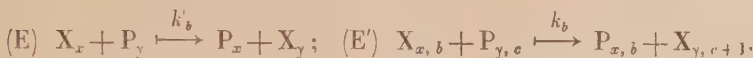
Terminaison mutuelle sans combinaison :



Terminaison mutuelle avec combinaison :



Transfert intermoléculaire :



Les constantes de vitesse de ces réactions sont indiquées au-dessus de la flèche de chacune d'elles.

Distribution des chaînes élémentaires. — L'étude de cette distribution permet de préciser le sens physique d'un certain nombre de paramètres qui s'introduisent dans le calcul. Nous ne pouvons pas, dans le cas où interviennent des réactions de copulation, distinguer les chaînes principales des ramifications engendrées par transfert intermoléculaire parce qu'elles sont susceptibles de se souder les unes aux autres. Nous pouvons néanmoins définir des chaînes élémentaires qui sont les chaînes engendrées à partir d'un radical libre unique par des additions successives de monomère et éventuellement par copulation de deux chaînes préexistantes à l'exclusion de toute réaction de transfert intermoléculaire. Ces chaînes élémentaires, soudées les unes aux autres aux points de ramification, constituent les molécules de polymère. Nous distinguerons parmi elles : les chaînes primaires dont la croissance s'est terminée par l'un des processus B, C ou E et les chaînes secondaires formées par copulation de deux chaînes primaires en cours de croissance. L'hypothèse de la formation de monoradicaux à l'amorçage entraîne que les chaînes primaires croissent par une seule de leurs extrémités. Quant aux chaînes secondaires, elles sont forcément inactives.

Nous appelons $n_1(x)$ la concentration, en nombre par unité de volume, des chaînes primaires actives de degré de polymérisation x et $n_0(x)$ celle des chaînes inactives (primaires ou secondaires) de degré de polymérisation x . En état de régime :

$$\frac{dn_1(x)}{dt} = k_p N_1 n_1(x-1) - \left\{ \frac{q}{v} + k_p N_1 + (k_i + k'_i) [R] + k_b N_1 + k'_b [P] \right\} n_1(x) = 0$$

$$\frac{dn_0(x)}{dt} = \left\{ k_i [R] + k_b N_1 + k'_b [P] \right\} n_1(x) + \sum_{y=1}^{x-1} \frac{1}{2} k'_i n_1(y) - \frac{q}{v} n_0(x) = 0.$$

Nous posons, pour simplifier les notations :

$$(1) \quad \delta = \frac{v}{q} \left\{ k_t [R] + k_b N_1 + k_p [P] \right\} \quad (2) \quad \delta' = \delta + \frac{v}{q} k_t' [R]$$

$$(3) \quad \gamma = \frac{v}{q} k_t' \quad (4) \quad a = \frac{1 + \delta}{\left(\frac{v}{q}\right) k_p N_1} \quad (5) \quad a' = \frac{1 + \delta'}{\left(\frac{v}{q}\right) k_p N_1}$$

Nous remarquons que les chaînes primaires actives de degré de polymérisation 1 sont constituées : *a.* par le monomère activé; *b.* par les amorces de ramification engendrées le long des chaînes de polymère par les réactions de transfert intermoléculaire. Désignons par n'_1 la concentration de ces dernières. D'après la première des équations ci-dessus :

$$n_1(x) = \frac{n_1(x-1)}{1+a'} = (n_1 + n'_1) \left(\frac{1}{1+a'} \right)^{x-1}$$

En remarquant que a' est l'inverse du degré de polymérisation moyen en nombre des chaînes primaires actives, donc qu'il est beaucoup plus petit que 1, on peut écrire :

$$(6) \quad n_1(x) \sim (n_1 + n'_1) e^{-a'x}$$

D'autre part :

$$n_0(x) = \delta n_1(x) + \frac{\gamma}{2} (n_1 + n'_1) (x-1) n_1(x)$$

ou sensiblement :

$$(7) \quad n_0(x) = (n_1 + n'_1) \left[\delta + \frac{\gamma x}{2} (n_1 + n'_1) \right] e^{-a'x}$$

Il est évident que dans (7) le terme $\delta (n_1 + n'_1) e^{-a'x}$ est relatif à la distribution des chaînes primaires, et l'autre terme à la distribution des chaînes secondaires. Les premières sont distribuées en nombre suivant la loi exponentielle décroissante habituelle, les secondes suivant une distribution de PEARSON du type III avec un degré de polymérisation moyen $2/a'$ double de celui des chaînes primaires. C'est la distribution qu'on obtiendrait en l'absence de réactions de transfert intermoléculaire. L'intervention de ces réactions se manifeste par le fait que ces chaînes sont soudées les unes aux autres aux points de ramification. La distribution (7) est la somme de deux distributions simples. Elle est, dans son ensemble, relativement moins dispersée qu'en l'absence de réactions de copulation : le rapport de la moyenne en poids à la moyenne en nombre des degrés de polymérisation est compris entre 3/2 et 2.

On voit que δ représente le rapport (en nombre et en poids) des chaînes primaires inactives aux chaînes primaires actives. C'est aussi le rapport de la durée totale de la réaction à la durée moyenne de vie d'un radical libre. C'est un nombre très grand parce que la durée de vie des radicaux libres est en général très courte (δ est généralement de l'ordre de 10^3 à 10^5). En sommant la distribution (6), on

obtient la concentration totale en radicaux libres dans le mélange réactionnel soit :

$$[R] = \frac{n_1 + n'_1}{a'}$$

En sommant sur toutes les valeurs de x la distribution des chaînes primaires inactives d'une part, la distribution des chaînes secondaires d'autre part, on trouve que le rapport du poids des chaînes secondaires au poids des chaînes primaires est $\frac{\gamma(n_1 + n'_1)}{a'\delta}$, c'est-à-dire, en posant $\gamma_1 = \gamma [R]$, qu'il est égal à :

$$\rho = \gamma_1 / \delta$$

On en déduit que γ_1 est de l'ordre de δ si les réactions de copulation ne jouent pas un rôle négligeable dans le processus de terminaison de la croissance des molécules du polymère. Remarquons enfin, que, puisque $\delta \gg 1$:

$$a \sim \frac{q}{v} \cdot \frac{\delta}{k_p N_1} \quad , \quad a' \sim \frac{q}{v} \cdot \frac{\delta'}{k_p N_1}$$

et que :

$$a' / a = \delta' / \delta = 1 + \rho$$

Distribution des masses moléculaires du polymère. — La considération des équations chimiques (A) à (E) nous conduit aux équations cinétiques suivantes :

$$\frac{dn(x)}{dt} = k_p N_1 n(x-1) + k'_b [R] x N(x) - \left[\frac{q}{v} + \frac{q}{v} \delta' + k_p N_1 \right] n(x) = 0$$

$$\frac{dN(x)}{dt} = \frac{q}{v} \delta n(x) + \frac{k'_b}{2} \sum_{y=1}^{x-1} n(y) n(x-y) - \left[\frac{q}{v} + k'_b [R] x \right] N(x) = 0$$

Posons :

$$\beta a = \beta' a' = \frac{v}{q} k'_b [R]$$

Alors :

$$(8) \quad n(x) \left[\delta' + \frac{\delta}{a} \right] = \frac{\delta}{a} n(x-1) + \beta a x N(x)$$

$$(9) \quad N(x) [1 + \beta a x] = \delta n(x) + \frac{\gamma}{2} \sum_{y=1}^{x-1} n(y) n(x-y)$$

On peut éliminer aisément $N(x)$ entre ces deux équations, mais le calcul par récurrence de $n(x)$ à partir de l'équation obtenue est impraticable. On peut aussi faire subir à (8) et (9) une transformation de LAPLACE. On obtient une équation différentielle du premier ordre pour la transformée de $n(x)$ et une équation entière liant la transformée de $N(x)$ à la précédente. Mais l'intégration de l'équation différentielle nous ayant paru impossible nous avons renoncé à obtenir l'équation de la distribution des masses moléculaires et nous nous sommes contenté de la caractériser par l'étude de ses moments.

Nous posons :

$$Y_n = \sum_{x=2}^{\infty} x^n n(x) \quad Q_n = \sum_{x=2}^{\infty} x^n N(x)$$

avec :

$$Y_0 = [R] \quad \text{et} \quad Q_1 = [P].$$

Nous appelons respectivement P_n , P_w , P_z , la moyenne en nombre, en poids et la moyenne z des degrés de polymérisation.

En sommant (8) et (9) sur toutes les valeurs de x , de 2 à l'infini, on obtient, en résolvant par rapport à Q_0 et Q_1 :

$$(10) \quad Q_0 = n_1 \delta / a - \gamma_1 [R] / 2 \quad \text{et} \quad (11) \quad \beta a Q_1 = \delta' [R] - n_1 \delta / a$$

En multipliant (8) et (9) par x^n et en sommant de 2 à l'infini, en remarquant que :

$$x^n n(x-y) n(y) = \sum_{i=0}^n C_n^i (x-y)^{n-i} n(x-y) y^i n(y), \quad \left(C_n^i = \frac{n!}{i! (n-i)!} \right)$$

$$\text{que :} \quad x^n n(x-1) = \sum_{i=0}^n C_n^i (x-1)^i n(x-1),$$

et que Y_{n-2} est de l'ordre de aY_{n-1} donc négligeable devant Y_{n-1} , Y_{n-3} de l'ordre de aY_{n-2} , etc., on obtient :

$$(12) \quad \begin{cases} \delta' Y_n = (n\delta/a) Y_{n-1} + \beta a Q_{n+1}, \\ Q_n + \beta a Q_{n+1} = \delta' Y_n + \frac{\gamma}{2} \sum_{i=1}^{n-1} C_n^i Y_i Y_{n-i} \end{cases} \quad (n \geq 1).$$

On en tire :

$$(13) \quad Q_n = \frac{n\delta}{a} Y_{n+1} + \frac{\gamma}{2} \sum_{i=1}^{n-1} C_n^i Y_i Y_{n-i} \quad (n \geq 1).$$

Les Y se calculent par récurrence à partir de la première équation (12) :

$$(14) \quad Y_n = \frac{\beta a}{\delta'} \sum_{j=1}^n \frac{n!}{j!} \left(\frac{\delta}{a\delta'} \right)^{n-j} Q_{j+1} + n! \left(\frac{\delta}{a\delta'} \right)^n [R] \quad (n \geq 1).$$

Moments du premier ordre. — Pour $n = 1$, l'équation (13) nous donne :

$$(15) \quad Q_1 = (\delta/a) [R] = [P].$$

En combinant (11) et (15) respectivement multipliées par γ , on obtient :

$$(16) \quad \gamma n_1 \delta / a = \gamma_1^2 + \gamma_1 \delta (1 - \beta)$$

équivalente à :

$$(17) \quad [R] = \frac{n_1}{a(1 - \beta + \rho)}.$$

Les équations (16) et (17) vont nous permettre d'exprimer les degrés de polymérisation moyens en fonction de a , β et ρ . En effet :

d'après (10) :

$$\gamma Q_0 = \gamma_1^2/2 + \gamma_1 \delta (1 - \beta)$$

et d'après (15) :

$$\gamma Q_1 = \gamma_1 \delta / a$$

Donc :

$$(18) \quad aP_n = \gamma a Q_1 / \gamma Q_0 = 1 / 1 - \beta + \frac{\rho}{2}.$$

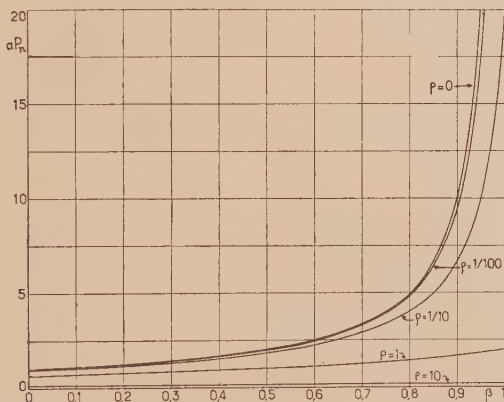


FIG. 3

Courbes théoriques de aP_n en fonction de β pour différentes valeurs de ρ

Moments du deuxième ordre. — D'après (13) et (14) :

$$(19) \quad \begin{cases} Q_2 = 2 (\delta/a) \gamma_1 + \gamma Y_1^2 \\ Y_1 = (\beta a / \delta') Q_2 + (\delta / a \delta') [R]. \end{cases}$$

L'élimination de Y_1 entre les deux équations (19) conduit à une équation du second degré en Q_2 . Parmi les deux racines de cette équation on choisit évidemment celle qui reste finie lorsque $\gamma \rightarrow 0$. On trouve alors :

$$\gamma Q_2 = \frac{1}{2\beta^2 a^2} \left\{ \delta'^2 - 2\beta (\delta'^2 - \gamma_1^2) - \delta' \sqrt{(\delta' - 2\beta\delta)^2 - 4\beta\delta\gamma_1} \right\}$$

Et comme :

$$aP_w = aQ_2/Q_1 = \gamma a^2 Q_2 / \gamma a Q_1 :$$

$$(20) \quad aP_w = \frac{1}{2\beta^2 \rho} \left\{ (1 + \rho)^2 - 2\beta (1 + 2\rho) - (1 + \rho) \sqrt{(1 + \rho - 2\beta)^2 - 4\beta\rho} \right\}$$

L'équation (20) ne fournit la solution que pour autant que son second membre est réel et positif ce qui entraîne :

$$(21) \quad 2\beta \leq 1 + 2\rho - \sqrt{2\rho + 3\rho^2}.$$

Le paramètre β est au maximum égal à 1 puisque, d'après sa définition combinée à la relation (15) :

$$\beta = \frac{v k'_b [P]}{q \delta} \leq 1.$$

(On voit que β rapport de la vitesse de transfert intermoléculaire à la vitesse de terminaison des chaînes primaires, représente le pourcentage des chaînes primaires dont la croissance est interrompue par une réaction de transfert intermoléculaire.) La limite (21) peut être effectivement atteinte lorsqu'on allonge indéfiniment le temps de réaction en faisant tendre q/v vers zéro. Dans ce cas, en effet, $[R]$ tend vers zéro d'après la relation de définition de β , ($[R] = \frac{q}{v} \frac{\beta a}{k'_b}$ avec $\beta a \leq 1$), le taux de conversion $[P]/N_1$ tend vers l'infini et $(q/v) \delta$ tend vers $k'_b [P]$. Il faut alors distinguer deux cas :

1° $\rho > 3 + \sqrt{8} = 5,83$. — Le second membre de (21) est supérieur à 2. La condition (21) est nécessairement satisfaite. P_w est limité à la valeur maxima obtenue en faisant $\beta = 1$ dans le second membre de (20) quand le taux de conversion tend vers l'infini;

2° $\rho \leq 3 + \sqrt{8}$. — β peut atteindre et dépasser la limite imposée par (21). Si l'inégalité (21) n'est plus satisfaite, le système (19) n'admet plus que la solution infinie pour Q_2 et Y_1 . La courbe de aP_w en fonction de β se raccorde tangentiellement à une parallèle à l'axe des ordonnées (fig. 4). La valeur limite de P_w/P_n , à partir de laquelle tous les moments d'ordre supérieur ou égal à 2 sont infinis, est d'autant plus basse que ρ est plus grand (fig. 6).

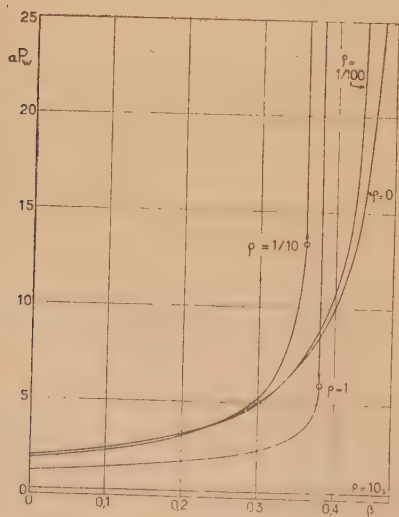


FIG. 4

Courbes théoriques de aP_w en fonction de β pour différentes valeurs de ρ

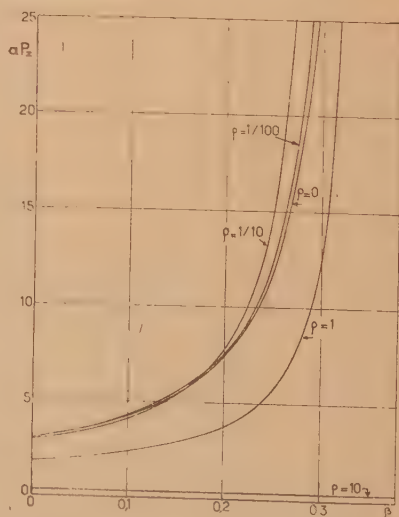


FIG. 5

Courbes théoriques de aP_z en fonction de β pour différentes valeurs de ρ

Ainsi les réactions de transfert intermoléculaire élargissent la distribution des masses moléculaires parce qu'elles ramifient et allongent d'une manière préférentielle les molécules qui ont déjà le plus fort degré de polymérisation. Les réactions de copulation accentuent cet effet parce qu'elles affectent de préférence les molécules les plus ramifiées donc les plus grosses. Cela se traduit par un abaissement de la valeur de β à partir de laquelle tous les moments d'ordre supérieur ou égal à deux deviennent infinis. Mais cela se traduit également par un abaissement de la valeur limite correspondante de P_w/P_n . En même temps, elles concurrencent les réactions de transfert intermoléculaire en faisant disparaître une partie des radicaux libres. Quand la vitesse de terminaison par copulation l'emporte de beaucoup sur la vitesse de transfert intermoléculaire ($\rho > 3 + \sqrt{8}$) l'étalement de la distribution des masses moléculaires se trouve limité et la valeur de P_w/P_n se rapproche de la valeur 1,5 caractéristique des polymérisations avec terminaison exclusive par copulation et absence de transfert intermoléculaire.

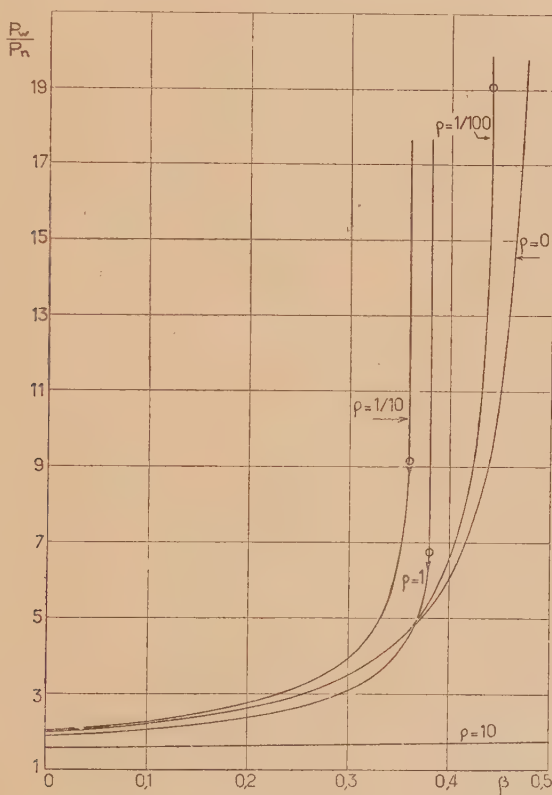


FIG. 6

Courbes théoriques de P_w/P_n en fonction de β pour différentes valeurs de ρ

Moments du troisième ordre. — Nous obtenons cette fois à partir de (13) et (14) :

$$Q_3 = 3Y_2 [(\delta, a) + \gamma Y_1]$$

$$Y_2 = \beta a Q_3 / \delta' + (2\delta / a \delta') Y_1$$

c'est-à-dire un système linéaire de deux équations à deux inconnues. Il est commode de poser pour la simplicité des notations :

$$\gamma_2 = \gamma a Y_1 = (\beta a^2 / \delta') \gamma Q_2 + \gamma_1 / (1 + \rho).$$

Alors :

$$\gamma Q_3 = \frac{6\delta \gamma_2}{a^3} \cdot \frac{\delta + \gamma_2}{\delta + \gamma_1 - 3\beta(\delta + \gamma_2)}$$

et :

$$(22) \quad aP_z = \frac{\gamma a^3 Q_3}{\gamma a^2 Q_2} = \frac{6 [1 + (\gamma_2/\delta)]}{[2 + (\gamma_2/\delta)] [1 + \rho - 3\beta [1 + (\gamma_2/\delta)]]}$$

P_z devient infini si :

$$(23) \quad \beta \geq \frac{1}{3} \frac{\delta + \gamma_1}{\delta + \gamma_2}.$$

La variation de aP_z en fonction de β pour différentes valeurs de ρ est représentée sur la figure 5. aP_z reste fini quel que soit $\beta \leq 1$ si $\rho > 7,14$.

Nous avons rassemblé dans le tableau III ci-dessus les valeurs limites de β à partir desquelles Q_2 et Q_3 deviennent respectivement infinis, ou prennent leur valeur maximum et les valeurs limites correspondantes de P_w/P_n . On voit que, quels que soient β et ρ , $P_w/P_n \leq 4$ quand P_z reste fini.

TABLEAU III

Valeurs limites de β et de $\frac{P_w}{P_n}$ à partir desquelles Q_2 et Q_3 deviennent infinis ou prennent leur valeur maximum

ρ	VALEURS LIMITES À PARTIR DESQUELLES Q_2 est infini ou maximum de		VALEURS LIMITES À PARTIR DESQUELLES Q_3 est infini ou maximum de		OBSERVATIONS
	β	P_w/P_n	β	P_w/P_n	
0.....	0,50	∞	0,333	4	Q_2 reste fini pour $\rho > 5,83$
1/1000.....	0,4785	48,7	0,333	4	
1/100.....	0,439	19,05	0,327	3,97	
1/10.....	0,360	9,13	0,298	3,84	Q_3 reste fini pour $\rho > 7,14$
1.....	0,380	6,64	0,333	3,50	
10.....	1	2,145	1	2,145	

Moments d'ordre supérieur. — On peut combiner (13) et (14) de manière à obtenir Q_n sous la forme :

$$(24) \quad Q_n = \frac{[n(n-1)/a^2] \delta (\delta + \gamma_2) Y_{n-2} + (\delta + \gamma_1) \sum_{i=1}^{n-2} C_i Y_i Y_{n-i}}{\delta + \gamma_1 - n\beta (\delta + \gamma_2)}$$

Le numérateur étant une somme de termes positifs, ne peut s'annuler et, d'après (14), il reste fini tant que Q_{n-1} reste fini. Donc Q_n devient infini quand son dénominateur s'annule c'est-à-dire pour :

$$(25) \quad \beta \geq \frac{1}{n} \frac{\delta + \gamma_1}{\delta + \gamma_2}.$$

Par conséquent le degré moyen de polymérisation

$$P_{z+k} = \frac{\sum x^{k+\beta} N(x)}{\sum x^{k+\beta+2} N(x)}$$

augmente avec β suivant une courbe d'allure hyperbolique analogue à la courbe de aP_z en fonction de β . Pour β nul, cette courbe part d'une valeur comprise entre $\frac{k+3}{a}$ (pour $\rho = 0$) et $\frac{k+4}{a}$ (pour ρ infini). Elle possède en général une asymptote correspondant à une valeur de β qui décroît comme $1/k + 3$. Toutefois, pour des valeurs suffisamment grandes de ρ , le second membre de (25) devient supérieur à 1 et P_{z+k} reste fini quel que soit β . Mais quels que soient β non nul et ρ fini, il est possible de trouver une valeur de k à partir de laquelle $P_{z+k}, P_{z+k+1}, \text{ etc.}$ sont infinis.

Distribution des ramifications à longue chaîne. — Nous ne nous occuperons ici que des ramifications engendrées par transfert intermoléculaire, à l'exclusion des très courtes ramifications dont ROEDEL attribue l'origine à des réactions de transfert intramoléculaire. Partant maintenant des équations (A') à (E') nous obtenons les équations cinétiques suivantes, valables en état de régime permanent :

$$\frac{dn(x, b)}{dt} = k_p N_1 n(x-1, b) + k_b [R] x N(x, b-1) - \left[\frac{q}{v} + \frac{q}{v} \delta' + k_p N_1 \right] n(x, b) = 0$$

$$\frac{dN(x, b)}{dt} = \frac{q}{v} \delta n(x, b) + \frac{k'_t}{2} \sum_{y=1}^{x-1} n(y, c) n(x-y, b-c) - \left[\frac{q}{v} + k_b [R] x \right] N(x, b) = 0$$

à partir desquelles nous obtenons immédiatement :

$$(26) \quad [\delta' + (\delta/a)] n(x, b) = (\delta/a) n(x-1, b) + \beta a x N(x, b-1).$$

$$(27) \quad [1 + \beta a x] N(x, b) = \delta n(x, b) + \frac{\gamma}{2} \sum_{y=1}^{x-1} \sum_{c=0}^b n(y, c) n(x-y, b-c).$$

Nous allons, comme précédemment, étudier les moments de la distribution, faute de pouvoir obtenir l'équation de la distribution elle-même. Nous poserons :

$$Z_n = \sum_x \sum_b b x^{n-1} n(x, b) \quad \text{et} \quad B_n = \sum_x \sum_b b x^{n-1} N(x, b).$$

Nous appellerons respectivement b_n, b_w, b_z la moyenne en nombre, la moyenne en poids et la moyenne : du nombre des ramifications à longue chaîne.

Nous utiliserons la même méthode de calcul que ci-dessus c'est-à-dire que nous multiplierons (26) et (27) par $b x^{n-1}$ et que nous sommerons sur toutes les valeurs

de x , de 2 à l'infini, et sur toutes les valeurs de b , de 0 à $x-2$, valeur maximale du nombre possible des ramifications dans une molécule de degré de polymérisation x . Nous remarquerons que :

$$bx^{n-1}n(y, c) = \sum_{i=0}^{n-1} C_{n-1}^i [(b-c)(x-y)^i n(x-y)]$$

$$[y^{n-i-1}n(y)] + \sum_{i=0}^{n-1} C_{n-1}^{n-i-1} [(x-y)^i n(x-y)] [cy^{n-i-1}n(y)]$$

et que les deux termes de la somme du second membre sommés sur toutes les valeurs de x, y, b, c prennent la valeur commune :

$$\sum_{i=0}^{n-1} C_{n-1}^i Y_i Z_{n-i}$$

Nous remarquerons en outre que :

$$bx^{n-1}n(x, b) = \sum_{i=0}^{n-1} C_{n-1}^i b(x-1)^i n(x, b)$$

et que Z_{n-3} étant de l'ordre de aZ_{n-2} est négligeable devant Z_{n-2} , que Z_{n-1} est de l'ordre de aZ_{n-3} , etc. Compte tenu de ces remarques on obtient :

$$(28) \quad \begin{cases} \delta'Z_n = (n-1)(\delta/a)Z_{n-1} + \beta a[B_{n+1} + Q_n] \\ B_n + \beta aB_{n+1} = \delta'Z_n + \gamma \sum_{i=1}^{n-1} C_{n-1}^i Y_i Z_{n-i} \end{cases}$$

D'où l'on tire :

$$(29) \quad B_n = (n-1)(\delta/a)Z_{n-1} + \beta aQ_n + \sum_{i=1}^{n-1} C_{n-1}^i Y_i Z_{n-i}$$

Les Z se calculent par récurrence à partir de la première équation (28) :

$$(30) \quad Z_n = \frac{\beta a}{\delta'} \sum_{i=1}^n \frac{(n-1)!}{(i-1)!} \left(\frac{\delta}{a\delta'}\right)^{n-i} [B_{i+1} + Q_i]$$

Moment du premier ordre. — (29) nous donne immédiatement : $B_1 = \beta aQ_1$.
D'où l'on tire :

$$(31) \quad \bar{b}_n = \frac{B_1}{Q_0} = \beta aP_n = \frac{\beta}{1 - \beta + (\rho/2)}$$

Cette égalité nous montre que βa représente le nombre moyen de ramifications par monomère polymérisé c'est-à-dire le degré de ramification moyen des molécules.

Cela nous permet de vérifier une fois de plus que $\beta < 1$ car le degré maximum de ramification est atteint quand la croissance du polymère s'effectue uniquement par des réactions de transfert suivies de l'addition d'un seul monomère. Dans ce cas b prend sa valeur maxima : $x - 2$ (le dimère ne peut être ramifié et l'addition de toute ramification à une molécule exige l'addition d'au moins un monomère). a prend sa valeur maxima : $a = 1$. Alors

$$\beta a = \frac{B_1}{Q_1} = \frac{x-2}{x} < 1 \quad \text{et} \quad \beta < 1.$$

Moment du deuxième ordre. — Faisons $n = 2$ dans (29) et $n = 1$ dans (30). Nous obtenons un système de deux équations linéaires à deux inconnues B_2 et Z_1 . On en tire :

$$B_2 = \beta \frac{a(\delta + \gamma_1) Q_2 + (\delta + \gamma_2) Q_1}{\delta + \gamma_1 - \beta(\delta + \gamma_2)}$$

et par conséquent :

$$(32) \quad \bar{b}_w = \frac{\beta_2}{Q_1} = \beta \frac{(\delta + \gamma_2) + (\delta + \gamma_1) a P_w}{\delta + \gamma_1 - \beta(\delta + \gamma_2)}.$$

Si l'on appelle β_L la valeur limite de β définie par (21), à partir de laquelle P_w devient infini, on vérifie, compte tenu de la définition de γ_2 et de l'expression de Q_2 données plus haut, que

$$2\beta_L(\delta + \gamma_2) = \delta + \gamma_1.$$

En effet, la première égalité (19) entraîne :

$$\gamma a Y_1 = -\delta + \sqrt{\delta^2 + \gamma a^2 Q_2}$$

et par conséquent :

$$\delta + \gamma_2 = \sqrt{\delta^2 + \gamma a^2 Q_2}.$$

Mais compte tenu du fait que β_L vérifie l'égalité :

$$4\beta_L \delta \gamma_1 = [\delta' - 2\beta_L \delta]^2$$

on voit aisément que :

$$\delta^2 + \gamma a^2 Q_2 = (\delta + \gamma_1)^2 / 4\beta_L^2$$

d'où l'on tire la relation ci-dessus. Ainsi le dénominateur de b_w s'annule pour $\beta = (\delta + \gamma_1) / (\delta + \gamma_2)$. Mais son numérateur devient infini pour une valeur inférieure de β , la valeur β_L , b_w devient infini en même temps que P_w . La courbe de b_w en fonction de β se raccorde tangentiellement à une parallèle à l'axe des ordonnées.

Moments d'ordre supérieur. — Leur expression est compliquée. On peut à partir des équations (30) et (31) mettre B_n sous la forme :

$$B_n = \frac{\beta(n-1)(\delta + \gamma_2) Q_{n-1} + \beta a(\delta + \gamma_1) Q_n + \beta a \sum_{i=1}^{n-2} \frac{(n-2)!}{(i-1)!} [B_{i+1} + Q_i] + \gamma(\delta + \gamma_1) \sum_{i=1}^{n-1} C_i Y_i Z_{n-i}}{\delta + \gamma_1 - \beta(n-1)(\delta + \gamma_2)}$$

Dans cette expression, le numérateur est une somme de termes positifs. Il ne peut donc s'annuler. Le dénominateur s'annule pour la valeur de β qui rend Q_{n-1} infini. Mais B_n devient infini pour une valeur inférieure de β , celle qui rend Q_n infini.

Par conséquent, d'une manière générale, le moment d'ordre n de la distribution des ramifications devient infini en même temps que le moment d'ordre n de la distribution des degrés de polymérisation.

Remarquons que, quel que soit le taux des ramifications dans les molécules, nous n'avons jamais gélification du polymère. La formation d'un gel macroscopique exige en effet la formation d'une masse finie de macromolécules de masse moléculaire infinie (ou pratiquement infinie). Elle exige par conséquent que la proportion en poids de polymère de degré de polymérisation x ne tende pas vers zéro quand x tend vers l'infini, donc que $\int_0^\infty xN(x)$ soit infini, et P_n aussi. Dans le cas présent, P_n reste toujours fini et en général assez faible sauf quand β approche de l'unité, ρ étant nul. Mais s'il n'y a pas de formation de gel macroscopique, il peut y avoir formation de microgel. Quand tous les moments de la distribution des degrés de polymérisation et des ramifications d'ordre supérieur ou égal deux sont infinis, cela révèle la présence dans le polymère de macromolécules géantes fortement ramifiées en quantité notable. Dans le cas où la réaction de terminaison prédominante est la terminaison mutuelle avec combinaison (copulation), ces macromolécules peuvent être réticulées par soudure bout à bout de deux ramifications croissant simultanément sur la même molécule. D'ailleurs, qu'elles soient ou non réticulées, on peut prévoir que les molécules, très grosses et à très haut degré de ramification, ne se comporteront pas d'une manière essentiellement différente de particules de microgel et qu'on peut donc les assimiler à elles. Le seuil de cet état de microgélification n'est pas nettement défini, puisque les moments de la distribution des degrés de polymérisation deviennent successivement et progressivement infinis quand β augmente. Remarquons cependant, que quand β atteint la valeur β_L , nous observons une discontinuité franche du degré de polymérisation moyen en poids. On peut prendre arbitrairement cette discontinuité comme seuil de l'état de microgélification.

On vérifie aisément à partir de (28) que, si la condition (21) est satisfaite ($\beta \leq \beta_L$), $\bar{b}_n \leq 1$. La figure 7 (P_w/P_n en fonction de b_n) montre comment l'intervention croissante des réactions de copulation abaisse à la fois la valeur limite de P_w/P_n et la valeur limite de b_n correspondant au seuil de cet état de microgélification. Nous savons d'ailleurs que pour $\rho > 3 + \sqrt{8}$, il n'y a plus microgélification, au sens où nous l'avons définie, et b_n se trouve limité à des valeurs de plus en plus basses à mesure que ρ augmente.

Rayon de giration moyen des molécules. — On sait que la diffusion de la lumière par les solutions de polymère permet de mesurer $\bar{r}_z^2$, la moyenne z des carrés des rayons de giration des molécules. Par définition :

$$\bar{r}_z^2 = \frac{\sum_x \sum_b x^2 r^2(x, b) N(x, b)}{\sum_x \sum_b x^2 N(x, b)}$$

$r^2(x, b)$ étant le carré moyen du rayon de giration de la molécule de degré de polymérisation x portant b ramifications à longue chaîne. On sait (19) que dans une

macromolécule obéissant à la statistique gaussienne, si l'on appelle l la longueur du segment statistique élémentaire, x désignant cette fois non plus le degré de polymérisation, mais le nombre de segments de la molécule qui lui est propor-

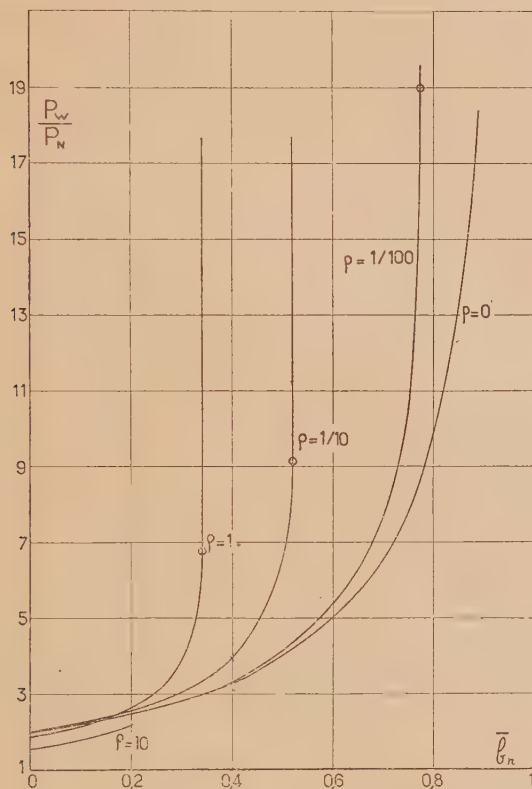


FIG. 7

Courbes théoriques de P_w/P_n en fonction de $\bar{x}_n$ pour différentes valeurs de ρ

tionnel : $r^2(x, b) = \frac{l^2 x}{6} g(b)$, $g(b)$ étant une fonction décroissante du nombre des ramifications, asymptotiquement égale pour les grandes valeurs de b , mais toujours supérieure à $1/\sqrt{b+1}$. Par conséquent :

$$\bar{r}_x^2 > \frac{l^2}{6} \frac{\sum_x \sum_b (x^3/\sqrt{b+1}) N(x, b)}{\sum_x \sum_b x^2 N(x, b)}$$

Comme $b+1$ est nécessairement plus petit que x :

$$\bar{r}_x^2 > \frac{l^2}{6} \frac{\sum_x \sum_b x^{5/2} N(x, b)}{\sum_x \sum_b x^2 N(x, b)}$$

Or nous avons vu que pour n entier et au moins égal à 2, $\sum_x \sum_b x^n N(x, b)$ devient infini pour $\beta = \frac{1}{n} \frac{\delta + \gamma_1}{\delta + \gamma_2}$. Si l'on porte sur un graphique ces valeurs limites de β en fonction de n on obtient une succession infinie de points situés sur une courbe décroissante d'allure hyperbolique. Il paraît raisonnable d'admettre que pour les valeurs non entières de n supérieures à 2, cette même courbe hyperbolique fournit approximativement par interpolation les valeurs limites de β à partir desquelles le moment d'ordre n devient infini. En appliquant cette règle pour $n = 5/2$, on voit que $\bar{r}_z^2$ deviendrait infini pour une valeur de β au plus égale à $\frac{2}{5} \frac{\delta + \gamma_1}{\delta + \gamma_2}$ et la valeur limite correspondante de P_w/P_n serait inférieure à 6. Ainsi P_w/P_n serait inférieur à 4 dans les distributions où P_n est fini et inférieur à 6 dans celles où $\bar{r}_z^2$ est fini.

Autre expression des moments de la distribution. — Nous avons jusqu'ici exprimé nos résultats en fonction de : a , β le pourcentage des chaînes primaires dont la croissance a été interrompue par une réaction de transfert intermoléculaire, ρ le rapport en poids des chaînes secondaires aux chaînes primaires. Nous aurions pu également utiliser un jeu de paramètres différents à savoir : a' l'inverse du degré de polymérisation moyen en nombre des chaînes primaires — β' , le pourcentage des chaînes élémentaires (primaires et secondaires) dont la croissance a été interrompue par une réaction de transfert intermoléculaire (d'après sa définition combinée à la relation (15) $\beta' = \frac{v}{q} \frac{k'_b [P]}{\delta'}$) et $\rho' = \rho / (1 + \rho)$, le pourcentage en poids des chaînes secondaires dans le polymère. L'utilisation du premier jeu de paramètres présente l'avantage de permettre une variation indépendante de β et ρ . En particulier β peut varier de 0 à 1 quel que soit ρ . Au contraire β' est limité à la valeur maxima $1 - \rho'$. Mais l'expression des moments est légèrement simplifiée lorsqu'on utilise le deuxième jeu de paramètres. Les transformations à effectuer sont simples et immédiates. Elles conduisent aux résultats suivants :

$$(15 \text{ bis}) \quad [P] = [\delta' / a'] [R]$$

$$(17 \text{ bis}) \quad [R] = n_1 / a' (1 - \beta')$$

$$(18 \text{ bis}) \quad a' P_n = 1 / (1 - \beta' - \rho' / 2)$$

$$(20 \text{ bis}) \quad a' P_w = \frac{1}{2\beta'^2 \rho'} [1 - 2\beta' (1 + \rho') - \sqrt{(1 - 2\beta')^2 - 4\beta' \rho'}]$$

P_w reste fini pour :

$$(21 \text{ bis}) \quad 2\beta' \leq 1 + \rho' - \sqrt{\rho'^2 + 2\rho'}$$

condition qui est toujours réalisée pour $\rho' > \frac{2 + \sqrt{2}}{4} = 0,853$.

Posant :

$$\gamma'_2 = \gamma a' Y_1 = (\beta' a'^2 / \delta') \gamma Q_2 + \gamma_1$$

$$(22 \text{ bis}) \quad a P_z = \frac{6 [1 + (\gamma'_2 / \delta')]}{[2 + \gamma'_2 / \delta'] [1 - 3\beta' (1 + \gamma'_2 / \delta')]}.$$

D'une manière générale le moment d'ordre n de la distribution des degrés de polymérisation et des ramifications à longue chaîne devient infini pour :

$$\beta' \geq \frac{1}{n} \frac{\delta'}{\delta' + \gamma'_2}.$$

De même :

$$(31 \text{ bis}) \quad \bar{b}_n = \beta' a' P_n = \beta' / (1 - \beta' - \rho' / 2)$$

$$(32 \text{ bis}) \quad b_w = \beta' \frac{1 + (\gamma'_2 / \delta') + a' P_w}{1 - \beta' [1 + \gamma'_2 / \delta']}.$$

Distribution des chaînes non ramifiées dans le polymère. — Nous entendons par chaînes non ramifiées, celles qui ne possèdent pas de ramifications à longue chaîne. Leur distribution se déduit aisément des équations (26) et (27) en y faisant $b = 0$ et en supprimant le terme en $N(x, b-1)$ dans (26). On trouve, compte tenu de (17 bis) :

$$N(x, 0) = \frac{n_1 \delta' (1 - \rho')}{1 + \beta' a' x} \left[1 + \frac{\rho' a' (1 - \beta') x}{2} \right] e^{-a' x}.$$

La simple inspection de cette équation montre que la distribution correspondante est moins étalée que celle des chaînes élémentaires à cause de la présence au dénominateur du terme $1 + \beta' a' x$ qui restreint la proportion des molécules à fort degré de polymérisation. On peut donc être certain, sans autre calcul, que dans cette distribution le rapport de la moyenne en poids à la moyenne en nombre des degrés de polymérisation est inférieur à 2.

Variation de la viscosité intrinsèque des constituants du polymère en fonction de leur masse moléculaire. — Nous allons étudier la viscosité intrinsèque de la fraction du polymère qui contient toutes les molécules de degré de polymérisation x quel que soit leur taux de ramification, en admettant :

1° Que la viscosité intrinsèque est proportionnelle r^3/x , r étant le rayon de giration de la molécule, conformément à la loi de FLORY. Cette approximation fait abstraction de l'augmentation de porosité des molécules quand leur poids moléculaire et leur taux de ramification décroissent.

2° Que $r^2(x, b) = r^2(x, 0) g(b)$, $g(b)$ étant la fonction définie par STOCKMAYER et ZIMM dont il a été question plus haut. Cette dernière hypothèse suppose qu'on puisse faire abstraction de l'« effet de volume » des segments de la chaîne macromoléculaire et que celle-ci obéisse à la statistique de GAUSS. Ces hypothèses sont approximativement réalisées dans un « solvant thêta ».

Pour la commodité du calcul nous restreignons notre étude au cas où les réactions de copulation n'interviennent pas dans la terminaison des chaînes actives. Dans ce cas, en effet, on sait calculer explicitement la distribution des degrés de polymérisation et des ramifications (11) qu'on peut déduire des équations (26) et (27) :

$$N(x, b) dx = \delta n_1 \frac{[ax - (1/\beta) \text{Log}(1 + \beta ax)]^b e^{-ax} d(ax)}{b! (1 + \beta ax)}$$

$$\bar{b}_x = \frac{\sum_b b N(x, b)}{\sum_b N(x, b)} = ax - (1/\beta) \text{Log}(1 + \beta ax).$$

La viscosité intrinsèque d'un mélange de molécules de polymère étant la moyenne en poids des viscosités intrinsèques des constituants du mélange nous admettons :

$$[\eta] = \sum_{b=0}^{\infty} c(x, b) \eta(x, b) = K \sum_{b=0}^{\infty} c(x, b) \frac{[\bar{r}^2(x, b)]^{3/2}}{x} = K' \sqrt{x} \sum_{b=0}^{\infty} c(x, b) [g(b)]^{3/2}$$

$c(x, b)$ étant la proportion en poids de molécules contenant b ramifications à longue chaîne parmi les molécules de degré de polymérisation x :

$$c(x, b) = \frac{xN(x, b)}{\sum_{b=0}^{\infty} xN(x, b)} (1 + \beta ax)^{1/\beta} e^{-ax} [\bar{b}_x]^b / b!$$

Par conséquent :

$$[\eta] = K' \sqrt{x} (1 + \beta ax)^{1/\beta} e^{-ax} \sum_{b=0}^{\infty} [g(b)]^{3/2} [\bar{b}_x]^b / b!$$

Nous avons représenté sur la fig. 8 les courbes de $[\eta]$ en fonction de x/P_n en coordonnées doublement logarithmiques pour $\beta = 0$, $\beta = 1/3$ et $\beta = 1/2$ en

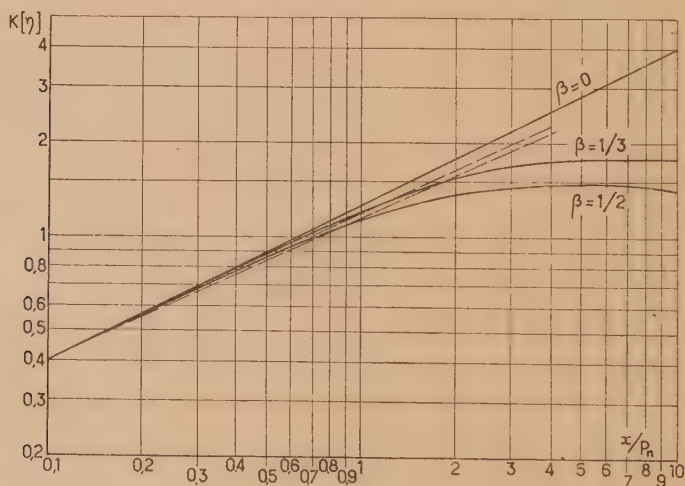


FIG. 8

Courbes théoriques de variation de la viscosité intrinsèque des fractions tirées d'un même polyéthylène en fonction de x/P_n , quotient du degré de polymérisation de la fraction par celui du polymère originel.

admettant que les ramifications à longue chaîne partent de nœuds à 3 branches et en faisant abstraction des ramifications à chaîne courte qui influencent peu la viscosité.

Le résultat de ce calcul diffère d'ailleurs extrêmement peu de celui qu'on aurait obtenu par la formule approchée :

$$[\eta] = K \frac{[\bar{r}^2(x, \bar{b}_x)]^{3/2}}{x} = K' \sqrt{x} [\bar{g}(\bar{b}_x)]^{3/2}.$$

Pour $\beta = 0$, $[\eta]$ croît proportionnellement à $x^{1/2}$ en vertu des hypothèses faites (solvant thêta-statistique gaussienne de la chaîne). Quand β augmente, la pente initiale de la courbe $[\log \eta, \log x]$ décroît légèrement, mais la courbe reste sensiblement rectiligne jusqu'à une valeur de x/P_n , qui est de l'ordre de 2. A partir de cette valeur, la courbe s'infléchit brutalement et devient sensiblement parallèle à l'axe des abscisses : la viscosité intrinsèque devient indépendante de la masse moléculaire, en vertu d'un phénomène de compensation entre l'effet de l'augmentation de masse moléculaire, d'une part et celui de l'augmentation du nombre des ramifications d'autre part. Pour les grandes valeurs de x/P_n , $[\eta]$ tend à décroître comme $x^{-1/4}$.

On peut prévoir, sans grand risque d'erreur, que le phénomène mis en évidence sur cet exemple ne se restreint pas au cas particulier envisagé ici. Il est probable que l'intervention des réactions de copulation comme réactions de terminaison des chaînes moléculaires n'a pas pour effet de modifier profondément l'allure des courbes de $[\eta]$ en fonction de x . Pour les grandes valeurs de x/P_n , on aboutit de toutes manières à un domaine dans lequel $\bar{b}_x$ croît à peu près proportionnellement à x , comme le prouve le comportement asymptotique parallèle de B_n et (η) . Cela entraîne la décroissance de $[\eta]$ proportionnellement $x^{-1/4}$, du fait que $g(\bar{b}_x)$, pour les grandes valeurs de $\bar{b}_x$, décroît à peu près comme $\bar{b}_x^{-1/2}$. Le passage d'un solvant thêta à un bon solvant, modifie en bloc les pentes de toutes les courbes $[\log \eta, \log x]$ mais laisse certainement subsister la rupture de pente de ces courbes, à partir de valeurs de x/P_n qui peuvent éventuellement être modifiées.

Remarquons que les courbes de la fig. 8 représentent, à un coefficient de proportionnalité près, la courbe de variation du volume spécifique des molécules de degré de polymérisation x en solution infiniment diluée. Elles illustrent le phénomène, évoqué dans le chapitre précédent, d'augmentation de la densité du polymère dans les macromolécules à haut degré de ramification. Elles nous permettent, en principe, de déterminer approximativement à partir de quelles valeurs de x/P_n la densité de ces macromolécules devient notablement supérieure à celle des molécules peu ramifiées (pour lesquelles x/P_n est de l'ordre de $1 - \beta$). Du fait de la décroissance très lente de r^3/x en fonction de x , il semble que la limite de x/P_n à partir de laquelle les réactions de transfert intermoléculaire se raréfient et tendent à disparaître soit très élevée (de l'ordre de 100 à 1 000).

Remarque sur le degré de polymérisation moyen en nombre

P_n est le quotient de la masse du polymère formé par le nombre de molécule formées. Or, la masse du polymère formé dépend du nombre de radicaux libre apparus du fait de la réaction d'amorçage, de la vitesse de propagation de la polymérisation et de la durée de vie moyenne des radicaux libres. Les réactions de transfert intermoléculaire sont par hypothèse sans influence sur chacun de ces trois facteurs donc sur la masse du polymère formé. Le nombre de molécule formées dépend à la fois de la vitesse d'amorçage de la réaction (nombre de radicaux libres qui apparaissent) et de la vitesse de transfert au monomère puisque chaque

transfert d'un radical libre au monomère amorce la formation d'une nouvelle molécule de polymère. Les réactions de transfert intermoléculaire de polymère à polymère sont également sans influence sur ce nombre. On doit donc vérifier que P_n est indépendant de k'_b . Effectivement :

$$\beta' a' = (a'/\delta') (v/q) k'_b [P] = k'_b [P] / k_p N_1$$

$$a' (1 - \beta') = \frac{(q/v) \delta' - k'_b [P]}{k_p N_1} = \frac{k_b N_1 + (k_t + k'_t) [R]}{k_p N_1}$$

$$[R] = \frac{n_1}{a' (1 - \beta')} = \frac{k_p N_1 n_1}{k_b N_1 + (k_t + k'_t) [R]}$$

Cette équation montre que $[R]$ est indépendant de k'_b . $\gamma_1 = \gamma [R]$ l'est également. δ/a l'est également puisque égal à $(V/q) k_p N_1$. Alors d'après (10) et (15) Q_0 et Q_1 sont bien indépendants de k'_b et P_n également.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES ET DES RAMIFICATIONS DANS LES PROCÉDÉS II ET III DE POLYMÉRISATION

Une étude assez développée des polymérisations vinyliques effectuées par le procédé II a été publiée récemment par BAMFORD et TOMPA (17). Nous allons reprendre leurs résultats pour les compléter, les expliciter et les discuter du point de vue de l'influence des réactions de transfert intermoléculaire et des réactions de terminaison par copulation sur la distribution des masses moléculaires et des ramifications. Précisons tout de suite que le seul cas où le problème soit susceptible de recevoir une solution analytique complète est le cas le plus simple, malheureusement peu représentatif de la réalité, où l'on ne tient pas compte de la diminution de concentration du monomère au cours de la polymérisation et où l'on suppose négligeables les réactions de terminaison par copulation. Nous examinerons d'abord ce cas :

Polymérisation en l'absence de réactions de copulation. — BAMFORD et TOMPA ont montré que la distribution des masses moléculaires est de la forme :

$$N(x) = \frac{[P]}{P_n^2} \frac{\exp[-x(1+\xi)/P_n]}{x/P_n} \left[\frac{2+\xi}{\xi} \right]^{1/2} I_1 \left[\frac{x}{P_n} \xi^{1/2} (2+\xi)^{1/2} \right].$$

I_1 étant la fonction de BESSEL modifiée de première espèce et d'ordre un. ξ est paramètre proportionnel au temps de réaction défini par :

$$\xi = k'_b [P] / (k_b N_1 + k_t [R]).$$

Il est aussi égal à :

$$k_b [R] \cdot P_n \cdot t.$$

Si, par analogie avec les notations du chapitre précédent, nous posons :

$$\beta a = k'_b \cdot [R] \cdot t$$

expression dans laquelle t , le temps de réaction, remplace v/q qui représentait la même quantité dans le procédé I de polymérisation, on voit que :

$$\xi = \beta a P_n.$$

De même que nous avons trouvé dans le chapitre précédent $\bar{b}_n = \beta a P_n$, BAMFORD et TOMPA montrent que, dans le cas envisagé ici, $\bar{b}_n = (1/2) \beta a P_n = (1/2)\xi$, le facteur $1/2$ s'introduisant parce qu'il faut prendre la valeur moyenne de $\beta a P_n$ dans l'intervalle de temps $(0, t)$.

La transformée de LAPLACE de la distribution, définie par :

$$L(p) = \int_0^\infty N(x) \exp(-px/P_n) d(x/P_n)$$

a pour expression :

$$L(p) = \frac{k_p N_1}{k'_b P_n^2} \left\{ 1 + \xi + p - [1 + 2p(1 + \xi) + p^2]^{1/2} \right\}$$

En remarquant que :

$$\frac{P_w}{P_n} = -\frac{L'(0)}{L''(0)}; \frac{P_z}{P_n} = -\frac{L''(0)}{L'''(0)}; \frac{P_{z+1}}{P_n} = -\frac{L^{(4)}(0)}{L'''(0)}, \text{ etc.}$$

on obtient :

$$\frac{P_w}{P_n} = 2 + \xi = \frac{2 - \beta}{1 - \beta}; \frac{P_z}{P_n} = 3(1 + \xi) = \frac{3}{1 - \beta}; \frac{P_{z+1}}{P_n} = \frac{5(1 + \xi)^2 - 1}{1 + \xi} = \frac{5}{1 - \beta} - (1 - \beta),$$

etc.

Enfin :

$$\bar{a}P_n = 1 + \xi = 1/(1 - \beta).$$

On voit que tous les degrés de polymérisation moyens deviennent infinis simultanément pour ξ infini ou $\beta = 1$. Le taux de conversion $[P]/N_1$ s'exprime par :

$$[P]/N_1 = P_n^2 L(0)/N_1 = k_p \xi / k'_b P_n = k_p [R] t.$$

Il croît linéairement avec le temps, ξ infini correspond à un taux de conversion infini. Il faut toutefois se souvenir que les formules ci-dessus, négligeant la décroissance de N_1 quand le taux de conversion augmente, sont de ce fait limitées à des valeurs faibles de $[P]/N_1$.

Polymérisation avec terminaison mutuelle par copulation. — Nous allons maintenant supposer que la terminaison mutuelle par combinaison des radicaux libres intervient concurremment avec la disproportionation et le transfert au monomère. On ne peut plus dans ce cas trouver une expression analytique de la distribution des masses moléculaires. Nous nous contenterons donc d'étudier les moments de cette distribution par un procédé analogue à celui utilisé dans le chapitre précédent. Cette étude elle-même n'est du reste possible que si l'on néglige la diminution de concentration du monomère au cours de la polymérisation, approximation que nous ferons. La solution dans ce cas a été schématiquement esquissée par BAMFORD et TOMPA (17). Nous allons ici l'étudier d'une manière plus approfondie afin de pouvoir la comparer aux résultats du chapitre précédent.

Nous supposons par conséquent l'existence des réactions (A) à (E) [ou (A') à (E')] du chapitre précédent. Il est en outre nécessaire de préciser l'hypothèse faite sur la réaction d'amorçage de la polymérisation. Nous supposons que cet amorçage s'effectue par monoradicaux et que la réaction est d'ordre 2μ par rapport à la concentration en monomère. Nous posons, par analogie avec les notations du chapitre précédent :

$$\delta = k_b N_1 + k_t [R] + k'_b [P]; \quad \delta' = \delta + k'_t [R]; \quad a = \delta / k_p N_1; \quad a' = \delta' / k_p N_1,$$

Ici N_1 est supposé constant mais $[P]$ augmente au cours du temps de sorte que δ, δ', a, a' sont des fonctions croissantes du temps. Nous posons en outre :

$$\delta_0 = k_b N_1 + k_t [R]; \quad \delta'_0 = \delta_0 + k'_t [R]; \quad a_0 = \delta_0 / k_p N_1; \quad a'_0 = \delta'_0 / k_p N_1$$

et

$$K_t = k_t + k'_t.$$

Les notations relatives aux vitesses de réaction, aux concentrations en radicaux libres et en polymère, ainsi qu'aux moments de la distribution des masses moléculaires et des ramifications sont les mêmes que dans le chapitre précédent. Nous supposons enfin le régime cinétique de la polymérisation quasi stationnaire, c'est-à-dire que nous supposons négligeable, devant la vitesse de variation de la concentration en polymère, la vitesse de variation de la concentration en radicaux libres. Nous ne récrirons pas les équations cinétiques relatives aux chaînes élémentaires, car elles sont identiques à celles du chapitre précédent et conduisent à une solution identique, à ceci près que a' croît avec le temps.

Distribution des masses moléculaires. — Les équations cinétiques relatives à la formation des molécules du polymère s'écrivent :

Pour le monomère activé, en appelant k_1 la constante de vitesse de la réaction d'amorçage :

$$(1) \quad \frac{dn_1}{dt} = k_1 N_1^2 \mu + k_b [R] N_1 + k'_b [R] P_1 - (\delta' + k_p N_1) n_1 = 0.$$

Dans cette équation P_1 représente la concentration en polymère de degré de polymérisation 1 provenant de la désactivation d'un monomère activé et que nous supposons arbitrairement, avec BAMFORD et TOMPA, réagir suivant l'équation (E)

et non suivant les équations (A) et (B). Cette hypothèse a pour but de respecter la symétrie des équations. Elle ne modifie pas sensiblement le résultat final.

Pour le radical libre de degré de polymérisation x :

$$(2) \quad \frac{dn(x)}{dt} = k_p N_1 n(x-1) + k'_b [R] x N(x) - [\delta' + k_p N_1] n(x) = 0$$

et enfin pour le polymère désactivé de degré de polymérisation x :

$$(3) \quad \frac{dN(x)}{dt} = \delta n(x) + \sum_{y=1}^{x-1} \frac{1}{2} k'_t n(y) n(x-y) - k'_b [R] x N(x).$$

Si nous ajoutons membre à membre l'équation (1) et les équations (2) relatives à toutes les valeurs possibles de x , on obtient, compte tenu de la définition de δ' :

$$\frac{d[R]}{dt} = k_1 N_1^2 \mu - K_t [R]^2 = 0.$$

D'où :

$$(4) \quad [R] = [k_1/K_t]^{1/2} N_1 \mu = c^{10}.$$

On en déduit que δ_0 , δ'_0 , a_0 , a'_0 sont des constantes égales respectivement aux valeurs initiales de δ , δ' , a et a' . Nous poserons alors :

$$(5) \quad \sigma = \frac{k'_t [R]}{\delta'_0} = c^{10}$$

σ représente le rapport de la vitesse de terminaison par copulation à la vitesse initiale totale de terminaison des radicaux libres. Il est aussi égal au nombre c' du chapitre I.

Si maintenant nous sommons l'équation (3) sur toutes les valeurs entières de x nous obtenons :

$$\frac{dQ_0}{dt} = \delta'_0 [R] [1 - \sigma/2] \quad \text{ou} \quad (6) \quad Q_0 = \delta'_0 [1 - \sigma/2] [R] t.$$

Le nombre des molécules de polymères formées croît proportionnellement au temps. Sommant l'équation (1) et les équations (2) respectivement multipliées par x^n , nous obtenons :

$$\frac{dY_n}{dt} = \delta'_0 [R] - \delta' Y_n + n k_p N_1 Y_{n-1} + k'_b [R] Q_{n+1} = 0$$

d'où l'on tire :

$$\delta' Y_n = n k_p N_1 Y_{n-1} + k'_b [R] Q_{n+1} + \delta'_0 [R].$$

Nous remarquons d'ailleurs que pour $n \geq 1$, $\delta'_0 [R]$ est négligeable devant le premier terme du second membre de l'équation. En effet : $\delta'_0 = a'_0 k_p N_1 \ll k_p N_1$,

$a'_0 \ll 1$, représentant l'inverse du degré de polymérisation des chaînes élémentaires initialement formées; en outre $[R]$ est de l'ordre $a'^{n-1}_0 Y_{n-1}$ donc inférieur à $n Y_{n-1}$. On peut donc supprimer ce terme.

Donc pour $n \geq 1$:

$$(7) \quad \delta' Y_n = n k_p N_1 Y_{n-1} + k'_b [R] Q_{n+1}.$$

Si maintenant nous sommons les équations (3) respectivement multipliées par x^n , nous obtenons :

$$\frac{dQ_n}{dt} = \delta' Y_n + \frac{1}{2} k'_t \sum_{i=1}^{n-1} C_n^i Y_i Y_{n-i} - k'_b [R] Q_{n+1}$$

équation qui, ajoutée à (7), nous donne :

$$(8) \quad \frac{dQ_n}{dt} = n k_p N_1 Y_{n-1} + \frac{1}{2} k'_t \sum_{i=1}^{n-1} C_n^i Y_i Y_{n-i}.$$

Il est commode pour la suite du calcul de remplacer la variable t par la variable ξ définie de la manière suivante :

$$(9) \quad \xi = k'_b [P] / \delta'_0$$

ξ représente le rapport de la vitesse de transfert intermoléculaire (qui croît sans cesse au cours du temps) à la vitesse initiale de terminaison.

Pour $n = 1$:

$$\frac{dQ_1}{dt} = k_p N_1 [R] ; \quad (10) \quad Q_1 = [P] = k_p N_1 [R] t$$

ce qui nous montre que :

$$(11) \quad \xi = (k'_b / k'_t) \sigma k_p N_1 t = k'_b [R] t / a'_0.$$

Il résulte enfin des définitions données plus haut que :

$$\delta' = \delta'_0 (1 + \xi) ; \quad a' = a'_0 (1 + \xi).$$

Compte tenu de ce changement de variable, (8) devient, en posant $Q'_n = (k'_b / k'_t) Q_n$.

$$(12) \quad \frac{dQ'_n}{d\xi} = (n/\sigma) [1 + \varepsilon k_t Y_1 / k_p N_1] Y_{n-1} + (k'_t / 2 \sigma k_p N_1) \sum_{i=2}^{n-2} C_n^i Y_i Y_{n-i}$$

avec $\varepsilon = 1/2$ pour $n = 2$ et $\varepsilon = 1$ pour $n \geq 3$.

Les Y , d'autre part, se calculent par récurrence à partir des Q , au moyen de l'équation (7). On obtient :

$$(13) \quad Y_n = \frac{n! [R]}{a'^n} + \frac{\sigma}{1 + \xi} \left\{ Q'_{n+1} + \frac{n Q'_n}{a'} + \dots + \frac{p! C'_n Q'_{n-p+1}}{a'^p} + \dots + \frac{n! Q'_2}{a'^{n-1}} \right\}$$

Moment du premier ordre. — Il a déjà été calculé [équation (10)] :

$$Q_1 = [P] = \delta'_0 \xi / k_b \quad Q'_1 = \xi [R] / \sigma$$

et d'après (6) et (11) :

$$Q'_0 = a'_0 (1 - \sigma/2) \xi [R] / \sigma.$$

D'où

$$(14) \quad P_n = 1/a'_0 (1 - \sigma/2).$$

Moment du deuxième ordre. — Faisons $n = 2$ dans (12) et $n = 1$ dans (13).

$$\begin{cases} \frac{dQ'_2}{d\xi} = \frac{1}{\sigma} [2Y_1 + k'_t Y_1^2 / k_p N_1] \\ Y_1 = \frac{[R]}{a'_0} + \frac{\sigma Q'_1}{1 + \xi} \end{cases}$$

En éliminant Q'_2 entre ces deux équations, on obtient une équation différentielle de RICCATI, sans second membre, en Y_1 . La solution en est :

$$(15) \quad Y_1 = \frac{[R]}{a'_0} \frac{1 - \sigma\xi}{1 + \xi}.$$

D'où :

$$(16) \quad Q'_2 = \frac{[R]}{\sigma a'_0} \frac{\xi(2 + \sigma + \xi)}{1 - \sigma\xi} = \frac{Q'_1}{a'_0} \frac{2 + \sigma + \xi}{1 - \sigma\xi}.$$

Par conséquent :

$$(17) \quad P_w = \frac{Q'_2}{Q'_1} = \frac{2 + \sigma + \xi}{a'_0 (1 - \sigma\xi)}.$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre reste constant au cours de la polymérisation parce que la masse de polymère et le nombre de molécules de polymère formées croissent proportionnellement au temps, donc proportionnellement l'un à l'autre. Au contraire le degré de polymérisation moyen en poids croît avec le degré d'avancement de la polymérisation et tend vers l'infini pour $\xi = 1/\sigma$.

Moment du troisième ordre. — Compte tenu de (15), l'équation (12) devient :

$$(18) \quad \frac{dQ'_n}{d\xi} = \frac{n(1 + \sigma)}{\sigma(1 - \sigma\xi)} Y_{n-1} + \frac{k'_t}{2\sigma k_p N_1} \sum_{i=2}^{n-2} C_i Y_i Y_{n-i}.$$

Pour $n = 3$.

$$\frac{dQ'_3}{d\xi} = \frac{3(1 + \sigma)}{\sigma(1 - \sigma\xi)} Y_2 \quad \text{avec : } Y_2 = \frac{\sigma Q'_3}{1 + \xi} + \frac{2}{a'^2} \left[[R] + \sigma a'_0 Q'_2 \right] = \frac{\sigma Q'_3}{1 + \xi} + \frac{2[R]}{a'^2 (1 - \sigma\xi)}.$$

On voit que Q'_3 s'obtient comme solution d'une équation différentielle linéaire.

$$(19) \quad Q'_3 = \frac{3(1+\sigma)}{\sigma a'_0{}^2} \frac{\xi(1+\xi)(2+\xi-\sigma\xi)}{(1-\sigma\xi)^3} [R].$$

D'où :

$$(20) \quad P_z = \frac{3(1+\sigma)}{a'_0} \frac{(1+\xi)(2+\xi-\sigma\xi)}{(2+\sigma+\xi)(1-\sigma\xi)^2}.$$

Le degré de polymérisation moyen «Z» tend également vers l'infini pour $\xi = 1/\sigma$. On remarque que quand ξ approche de cette valeur limite, P_z/P_w tend vers l'infini comme $1/(1-\sigma\xi)$.

Nous vérifions que pour $\xi = 0$ (absence de transfert intermoléculaire) et $\sigma = 0$ (absence de terminaison par copulation) P_n, P_w, P_z sont respectivement dans les rapports 1-2-3 ce qui est caractéristique de la distribution : $N(x) = a'_0 e^{-a'_0 x}$.

Pour $\xi = 0$ et $\sigma = 1$ (terminaison exclusivement par copulation), P_n, P_w, P_z sont respectivement dans les rapports 2-3-4, ce qui est caractéristique de la distribution :

$$N(x) = a'_0{}^2 x e^{-a'_0 x}.$$

Moments d'ordre supérieur. — Nous remarquons que dans l'équation (18) le terme en Y_{n-1} est le seul terme du second membre qui contienne Q_n , les autres termes ne contenant que les moments d'ordre inférieur à n . En séparant le terme en Q_n et en remarquant que d'après (7) :

$$Y_{n-1} = \frac{\sigma}{1+\xi} Q_n = \frac{n-1}{a'} Y_{n-2},$$

l'équation (18) prend la forme :

$$(21) \quad \frac{dQ'_n}{d\xi} - n \left[\frac{1}{1+\xi} + \frac{\sigma}{1-\sigma\xi} \right] Q'_n = \Phi_n(\xi)$$

avec

$$\Phi_n(\xi) = \frac{n(n-1)(1+\sigma)}{a'_0(1+\xi)^2(1-\sigma\xi)} Y_{n-2} + \frac{k'_t}{2\sigma k_p \bar{N}_1} \sum_{i=1}^{n-2} C_n^i Y_i Y_{n-i}.$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$(22) \quad Q'_n = \left(\frac{1+\xi}{1-\sigma\xi} \right)^n \int_0^\xi \left(\frac{1-\sigma\xi}{1+\xi} \right)^n \Phi_n(\xi) d\xi.$$

Nous allons chercher à déterminer le comportement asymptotique de Q'_n lorsque $\xi \rightarrow 1/\sigma$. Supposons que Q'_n soit de degré q_n en $1/(1-\sigma\xi)$, alors nous voyons que pour $n \geq 4$, $\Phi_n(\xi)$ a pour degré en $1/(1-\sigma\xi)$ le plus grand des nombres : $q_{n-2} + 1$ et $q_{i+1} + q_{n-i+1}$ ($i = 2, 3, \dots, n-2$), c'est-à-dire $q_3 + q_{n-1}$. L'ex

pression sous le signe $\int$ a pour degré $q_3 + q_{n-1} - n$, et, si ce nombre est positif, l'intégrale a pour degré en $1/(1 - \sigma\xi)$: $q_3 + q_{n-1} - n - 1$. Alors :

$$q_n = q_3 + q_{n-1} - 1 = q_{n-1} + 2.$$

D'où par récurrence : $q_n = 2n - 3$. (On vérifie à posteriori que $q_3 + q_{n-1} - n > 0$ pour $n \geq 4$, ce qui valide le calcul.)

La moyenne « $Z + n$ » des degrés de polymérisation qui est égale à $\frac{Q_{n+3}}{Q_{n+2}}$ est donc de degré 2 en $1/(1 - \sigma\xi)$ quel que soit n . On voit alors que pour $\xi \rightarrow 1/\sigma$

$$P_w/P_n \rightarrow \infty \quad \text{comme} \quad 1/(1 - \sigma\xi)$$

$$P_z/P_w \rightarrow \infty \quad \text{comme} \quad 1/(1 - \sigma\xi)$$

$$P_{z+1}/P_z, P_{z+2}/P_z, P_{z+3}/P_z, \text{ etc., tendent vers une limite finie.}$$

Distribution des ramifications à longue chaîne. — Partant des équations (A') à (E') du chapitre précédent, on établit aisément les équations cinétiques suivantes :

$$(23) \quad \frac{dn(x, b)}{dt} = k_p N_1 n(x-1, b) + k'_b [R] x N(x, b-1) - (\delta' + k_p N_1) n(x, b) = 0.$$

$$(24) \quad \frac{dN(x, b)}{dt} = \delta n(x, b) + \frac{1}{2} k'_t \sum_{y=1}^{x-1} \sum_{c=0}^b n(x-y, b-c) n(y, c) - k'_b [R] x N(x, b).$$

En multipliant par bx^{n-1} et en sommant par un procédé identique à celui du chapitre précédent, on en tire :

$$(25) \quad \delta' Z_n = (n-1) k_p N_1 Z_{n-1} + k'_b [R] [Q_n + B_{n+1}]$$

$$\frac{dB_n}{dt} = \delta' Z_n + k'_t \sum_{i=1}^{n-1} C_{n-1}^i Y_i Z_{n-i} - k'_b [R] B_{n+1}$$

et en ajoutant membre à membre :

$$(26) \quad \frac{dB_n}{dt} = (n-1) k_p N_1 Z_{n-1} + k'_b [R] Q_n + k'_t \sum_{i=1}^{n-1} C_{n-1}^i Y_i Z_{n-i}.$$

Z_n se calcule par récurrence à partir de (25) :

$$(27) \quad Z_n = \frac{k'_b \sigma}{k'_t (1 + \xi)} \sum_{p=1}^n \frac{(n-p)!}{\sigma^{n-p}} C_{n-1}^{p-1} [Q_p + B_{p+1}].$$

Moment du premier ordre.

$$\frac{dB_1}{dt} = k'_b [R] Q_1.$$

Par conséquent :

$$B_1 = \frac{1}{2} k_b [R] Q_1 t$$

et

$$(28) \quad \bar{b}_n = \frac{B_1}{Q_1} = \left(\frac{1}{2}\right) k_b [R] P_n t = \left(\frac{1}{2}\right) \beta a P_n = \xi / (2 - \sigma)$$

si l'on pose par analogie avec la définition de β dans le chapitre précédent :

$$\beta a = k_b [R] t.$$

Le facteur $1/2$ s'introduit dans l'expression de b_n parce qu'il faut prendre valeur moyenne de βa dans l'intervalle $(0, t)$.

Moment du deuxième ordre. — En prenant ξ comme variable et en posant $B'_n = (k_b/k_i) B_n$, l'équation (26) devient, après la transformation nécessaire pour faire sortir B'_n du second membre :

$$(29) \quad \frac{dB'_n}{d\xi} - (n-1) \left[\frac{1}{1+\xi} + \frac{\sigma}{1+\sigma\xi} \right] B'_n = a'_0 Q'_n + \frac{(n-1)(1+\sigma)}{(1+\xi)(1-\sigma\xi)} Q'_{n-1} \\ + \frac{(n-1)(n-2)(1+\sigma)}{a'_0 \sigma (1+\xi)(1-\sigma\xi)} Z_{n-2} + \frac{k'_t}{\sigma k_p N_1} \sum_{i=2}^{n-1} C_{n-i}^i Y_i Z_{n-i}.$$

Pour $n = 2$ elle se réduit à :

$$\frac{dB'_2}{d\xi} - (n-1) \left[\frac{1}{1+\xi} + \frac{\sigma}{1+\sigma\xi} \right] B'_2 = a'_0 Q'_2 + \frac{1+\sigma}{(1+\xi)(1-\sigma\xi)} Q'_1.$$

On en déduit, après intégration :

$$(30) \quad \bar{b}_w = \frac{B'_2}{Q'_1} = \left\{ 1 + \sigma + (\xi/2) - 1/(1+\xi) - (\sigma/\xi) \text{Log}(1+\xi) \right\} \frac{1+\xi}{1-\sigma\xi}.$$

On vérifie que b_w tend vers zéro avec ξ et tend vers l'infini comme $1/(1-\sigma\xi)$ c'est-à-dire comme P_w quand ξ tend vers $1/\sigma$.

Moments d'ordre supérieur. — Si l'on appelle $\Psi_n(\xi)$ le second membre de l'équation (29), la solution générale de cette équation s'écrit :

$$B'_n = \left[\frac{1+\xi}{1-\sigma\xi} \right]^{n-1} \int_0^\xi \left[\frac{1-\sigma\xi}{1+\xi} \right]^{n-1} \Psi_n(\xi) d\xi.$$

Pour ξ tendant vers $1/\sigma$, $\Psi_n(\xi)$ se comporte comme $Y_2 Z_{n-2}$. Pour $n = 3$, la fonction sous le signe $\int$ a le degré 2 en $1/(1-\sigma\xi)$ et son intégrale se comporte par conséquent comme $1/(1-\sigma\xi)^2$ quand ξ tend vers $1/\sigma$. Il en résulte que b_3 tend vers l'infini comme $1/(1-\sigma\xi)^2$ c'est-à-dire comme P_3 . D'une manière générale $\Psi_n(\xi)$ a pour degré en $1/(1-\sigma\xi)$: $q_3 + r_{n-1}$ en désignant par r_n le degré de P_n . L'intégrale a pour degré :

$$q_3 + r_{n-1} - n \text{ et } B_n \text{ a pour degré : } r_{n-1} + q_3 - 1 = r_{n-1} + 2.$$

Par conséquent : $r_n = r_{n-1} + 2$.
 et par récurrence : $r_n = q_n = 2n - 3$.

La moyenne $\bar{b}_{z+n} = B'_{n+3}/Q'_{n+2}$ a le degré 2 en $1/(1 - \sigma\xi)$ comme P_{z+n} . Les moments de la distribution des ramifications à longue chaîne se comportent d'une manière exactement semblable aux moments de la distribution des degrés de polymérisation. Le parallélisme du comportement asymptotique de

$$Q_n = \sum_x \sum_b x \cdot x^{n-1} N(x, b)$$

et de

$$B_n = \sum_x \sum_b bx^{n-1} N(x, b)$$

montre que, pour les grandes valeurs du degré de polymérisation, le nombre des ramifications à longue chaîne par molécule croît proportionnellement au degré de polymérisation, c'est-à-dire qu'au-delà d'une certaine taille les molécules ne s'allongent que par ramification. Il en résulte en particulier que les conclusions du chapitre précédent relatives à la variation de la viscosité intrinsèque des constituants du polymère en fonction de leur degré de polymérisation restent valables. Pour des valeurs suffisamment élevées de x , $g(b_x)$ décroît comme $1/\sqrt{b_x}$ donc comme $1/\sqrt{x}$, et la courbe de $[\eta]$ en fonction de x passe par un maximum aplati et décroît ensuite comme $x^{-1/4}$.

Rayon de giration moyen des molécules. Nous avons montré dans le chapitre précédent que :

$$\bar{r}_z^2 > \frac{1}{6} \frac{\sum_x \sum_b x^{5/2} N(x, b)}{\sum_x \sum_b x^2 N(x, b)}$$

et d'ailleurs si $\bar{b}_z$ croît proportionnellement à x pour les grandes valeurs de x , le comportement asymptotique de $\bar{r}_z^2$, pour ξ tendant vers $1/\sigma$, sera le même que celui du second membre de l'inégalité. Nous avons montré que, pour ξ tendant vers $1/\sigma$, Q_n se comporte comme $1/(1 - \sigma\xi)^{2n-3}$ du moins pour toutes les valeurs entières de n supérieures ou égales à 2. Si nous admettons qu'on puisse, approximativement tout au moins, interpoler ce résultat pour les valeurs non entières de n , on voit que, pour ξ tendant vers $1/\sigma$, $\bar{r}_z^2$ qui se comporte comme $Q_{5/2}/Q_2$, se comporterait comme $1/(1 - \sigma\xi)$ c'est-à-dire comme P_{10} .

Distribution des chaînes non ramifiées dans le polymère.

Pour $b = 0$, les équations (23) et (24) nous fournissent respectivement :

$$n(x, 0) = n_1/(1 + a')^{x-1} \neq n_1 e^{-a'x}$$

en remarquant que a' , inverse du degré de polymérisation des chaînes élémentaires primaires est en général beaucoup plus petit que 1 et :

$$dN(x, 0) = (an_1/\sigma) e^{-a'x} + (k_1 n_1^2 x / 2\sigma k_p N_1) e^{-a'x} - a'_0 x N(x, 0).$$

D'autre part, l'équation (1) est équivalente à :

$$n_1 = a'_0 [R] / (1 + a') \neq a'_0 [R]$$

et enfin, d'après sa définition : $a = a'_0 (1 + \xi - \sigma)$.

L'équation différentielle ci-dessus devient alors :

$$\frac{dN(x, 0)}{d\xi} + a'_0 x N(x, 0) = a'^2_0 [R] [(1 + \xi - \sigma)/\sigma + (a'_0 x/2)] e^{-a'x}.$$

D'où (31) :

$$(31) \quad N(x, 0) = \xi a'^2_0 [(\xi/2\sigma) + (1 - \sigma)/\sigma + (a'_0 x/2)] e^{-a'x}.$$

C'est la somme d'une distribution de chaînes primaires (terminaison par disproportionation ou transfert) réparties suivant une loi exponentielle décroissante et d'une distribution de chaînes secondaires (terminaison par soudure de deux chaînes primaires) réparties suivant la distribution de PEARSON du type III déjà rencontrée. La proportion de chaînes primaires augmente à mesure que progressent les réactions de ramification par transfert intermoléculaire, c'est-à-dire à mesure que ξ augmente. Cela s'explique par le fait que les chaînes secondaires, qui sont en moyenne deux fois plus longues que les chaînes primaires, disparaissent plus vite que ces dernières parce qu'elles sont affectées d'une manière préférentielle par les réactions de transfert intermoléculaire. Le degré de polymérisation moyen et le nombre des chaînes primaires [$1/a' = 1/a'_0 (1 + \xi)$] et des chaînes secondaires ($2/a'$) décroît parallèlement quand ξ augmente par suite de l'apparition préférentielle des ramifications sur les molécules les plus longues. Enfin quelle que soit la valeur de ξ , le rapport du degré de polymérisation moyen en poids au degré de polymérisation moyen en nombre de ces chaînes non ramifiées est compris entre 1, et 2. Il se rapproche de la valeur 2 quand ξ augmente.

Discussion des résultats. — Outre l'approximation faite dans toute cette théorie et qui consiste à admettre que la vitesse de transfert intermoléculaire croît sans limite avec la taille de la molécule réceptrice du radical libre, les calculs qui précèdent comportent deux autres approximations qui limitent leur validité :

1° On néglige le fait, qu'en solution très diluée, la vitesse de transfert intermoléculaire est à peu près nulle parce que les molécules du polymère n'ont entre elles que des contacts occasionnels. Autrement dit les réactions de ramification progressent beaucoup moins vite que ne le prévoient nos calculs tant que le taux de conversion n'a pas atteint une valeur suffisante (1 à 2 p. 100 par exemple). On pourrait les corriger en admettant que la polymérisation commence à ce moment et qu'elle s'effectue en présence d'un polymère préexistant, non ramifié et distribué suivant une loi analogue à celle des chaînes élémentaires.

2° On néglige la diminution de N_1 quand la polymérisation progresse, c'est-à-dire le ralentissement progressif des vitesses d'amorçage et de propagation de la polymérisation. Cette approximation n'est acceptable que pour des valeurs relativement faibles du taux de conversion. Dans la synthèse du polyéthylène sous haute pression, les taux de conversion usuels (5 à 20 p. 100) sont assez faibles pour justifier à peu près cette approximation.

Ces réserves faites, on voit que tous les moments de la distribution, à l'exception de Q_0 et Q_1 , deviennent simultanément infinis pour $\xi = 1/\sigma$. Au-delà de cette

mite, le degré de polymérisation moyen en nombre reste fini, ce qui montre qu'il n'y a pas gélification à proprement parler. Mais P_w, P_z, P_{z+1} , etc., b_w, b_z, b_{z+1} , etc., devenant infinis, cela révèle la présence en quantité notable de macromolécules échantées à très haut degré de ramification qui se comporteront comme des particules de microgel. $\xi = 1/\sigma$ peut être considéré comme un seuil de microgélification.

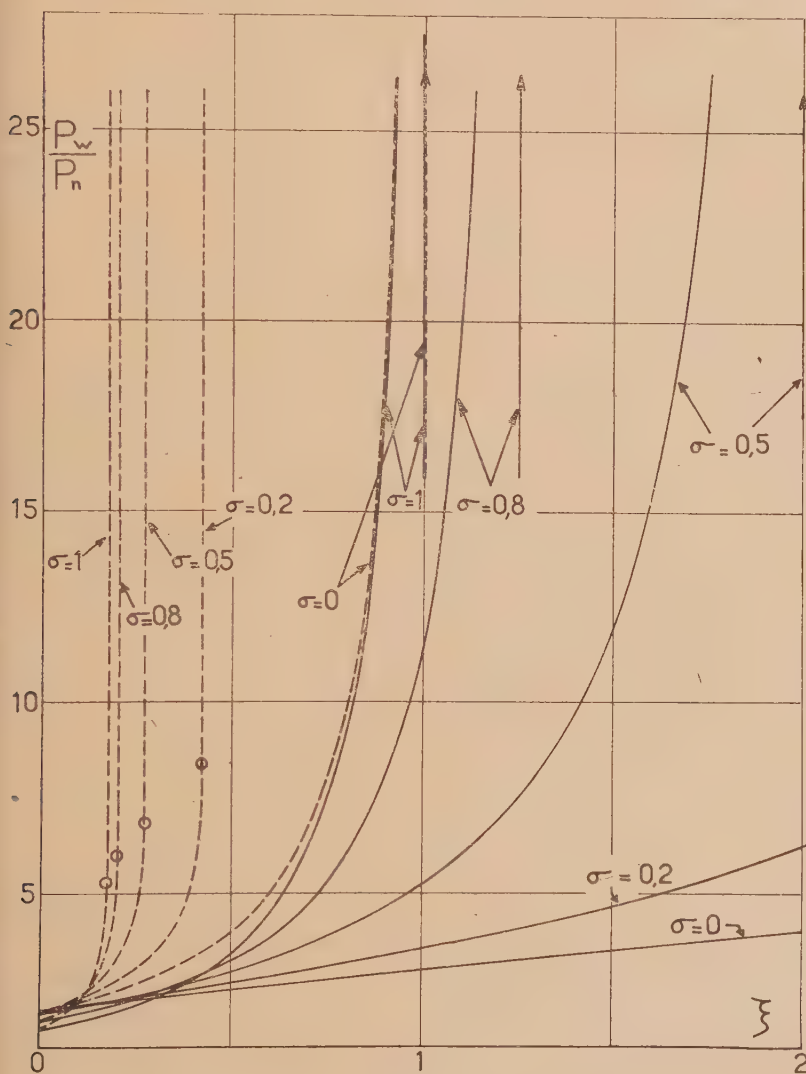


FIG. 9

curbes théoriques de P_w/P_n en fonction de $\xi = \lambda [P]/N_1$ pour différentes valeurs de σ . Les courbes en trait plein sont relatives aux polymères obtenus par le procédé II de polymérisation et les courbes en trait pointillé aux polymères obtenus par le procédé I.

Nous avons représenté sur la fig. 9 les courbes de P_w/P_n en fonction de ξ pour différentes valeurs de σ (courbes en trait plein). Nous rappelons que σ ($0 \leq \sigma \leq 1$)

représente la proportion des réactions de terminaison par copulation parmi l'ensemble des réactions de terminaison, abstraction faite des réactions de transfert intermoléculaire. Quant à ξ , il est relié à la fois au taux de conversion $[P]/N_1$ à la constante de vitesse de transfert intermoléculaire. On peut en effet poser :

$$(32) \quad \xi = \frac{[P]}{N_1} \frac{k'_b N_1}{\mathcal{D}_0} = \lambda \frac{[P]}{N_1}$$

λ est un coefficient d'autant plus fort que la constante de vitesse de transfert intermoléculaire est plus élevée par rapport aux constantes de vitesse d'amorçage de la réaction et de disparition des radicaux libres. D'après l'équation (4) :

$$(33) \quad \lambda = \frac{k'_b}{k_b + [k_1 K_t]^{1/2} N_1^{\mu-1}}$$

A une valeur donnée de ξ correspond par conséquent une valeur du taux de conversion d'autant plus faible que les réactions de transfert intermoléculaire l'emportent davantage sur les autres réactions de terminaison.

On voit sur la fig. 9 que, contrairement au cas étudié dans le chapitre précédent le passage à l'état de microgélification n'est plus discontinu — P_w/P_n peut prendre les valeurs élevées mais finies. Toutefois, le passage est d'autant plus brusque que σ est plus élevé et pour des valeurs de σ voisines de 1, des valeurs élevées mais finies de P_w/P_n correspondent à une marge possible très faible des valeurs de σ donc des valeurs du taux de conversion. Elles sont, de ce fait, improbables. Nous remarquons enfin que les valeurs de ξ , donc du taux de conversion, correspondant au seuil de la microgélification sont d'autant plus basses que σ est plus élevé.

La valeur de $\bar{b}_n$ correspondant au seuil de la microgélification est $b_n = 1/\sigma(2 - \sigma)$. Elle est supérieure à 1, mais tend rapidement vers l'unité quand σ s'approche de 1 ($\sigma = 0,5$ $b_n = 1,333$; $\sigma = 0,75$ $\bar{b}_n = 1,066$; $\sigma = 0,9$ $b_n = 1,01$). Au contraire, en l'absence de réactions de terminaison par copulation, le seuil de la microgélification n'est atteint que pour une valeur infinie de $\bar{b}_n$.

Étude sommaire du procédé III de polymérisation. — Nous supposons que le mélange réactionnel s'écoule dans le tube réacteur d'une manière laminaire en filets parallèles à l'axe du tube. Le régime d'écoulement n'est pas exactement un régime de POISEUILLE, parce que la vitesse d'écoulement variant avec la distance du filet considéré à l'axe du tube, le temps de réaction, le taux de conversion, les degrés de polymérisation moyens, et par conséquent la viscosité de la solution varient, non seulement avec la distance l du point considéré à l'origine du tube, mais aussi avec sa distance r à l'axe de ce tube. La viscosité η est donc une fonction de l et de r . Pour une valeur de r donnée on peut définir une valeur moyenne de η par la relation :

$$\bar{\eta}(r) = \frac{1}{L} \int_0^L \eta(l, r) dl$$

L étant la longueur totale du réacteur.

Comme nous ne connaissons pas la loi de variation de la viscosité des solutions de polyéthylène dans l'éthylène comprimé en fonction de la concentration, de la masse moléculaire et du taux de ramification du polymère dissous, nous allons

l'abord faire l'approximation de considérer $\bar{\eta}$ comme indépendant de r . Moyennant cette approximation, le régime d'écoulement devient un régime de POISEUILLE, le gradient de vitesse est égal à :

$$(34) \quad \frac{dV(r)}{dr} = -\frac{Pr}{2\bar{\eta}L}$$

P étant la pression exercée pour obtenir l'écoulement, et la vitesse d'écoulement est :

$$(35) \quad V(r) = \frac{P}{4\bar{\eta}L} [R^2 - r^2]$$

R étant le rayon du tube.

ξ dans ces conditions est une fonction de r et l définie à l'aide des relations (11) et (35) soit :

$$\xi(r, l) = \frac{k'_b \sigma}{k'_t} k_p N_1 l / V(r).$$

Chaque filet de solution sortant du réacteur contient une distribution de masses moléculaires dont le moment d'ordre n est une fonction de r , qu'on obtient en substituant $\xi(r, L)$ à ξ dans l'équation (22). Pour l'ensemble du polymère sortant du réacteur la distribution des masses moléculaires a un moment moyen d'ordre n défini par :

$$Q_n = \int_0^R 2\pi r V(r) Q_n(r) dr / \int_0^R 2\pi r V(r) dr.$$

Mais $\xi(r, L)$ n'est fonction de r que par l'intermédiaire de $V(r)$, donc $Q_n(r)$ aussi. Si nous appelons V_M la valeur maxima de $V(r)$, c'est-à-dire $V(0)$, l'expression de Q_n peut s'écrire :

$$(36) \quad Q_n = \int_0^{V_M} V Q_n(V) dV / \int_0^{V_M} V dV = \frac{2}{V_M^2} \int_0^{V_M} V Q_n(V) dV.$$

En particulier :

$$Q_0(V) = a'_0 (1 - \sigma/2) [R] \times k_p N_1 L / V \quad \text{et} \quad Q_0 \text{ moyen} = 2a'_0 (1 - \sigma/2) [R] k_p N_1 L / V_M$$

$$Q_1(V) = [R] \cdot k_p N_1 L / V \quad \text{et} \quad Q_1 \text{ moyen} = 2 [R] k_p N_1 L / V_M.$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre P_n est encore donné par la formule (14). Il est indépendant des caractéristiques du réacteur, de la vitesse d'écoulement, et de la constante de vitesse de transfert intermoléculaire, sous réserve que le taux de conversion soit assez faible pour qu'on puisse négliger la décroissance de N_1 d'une extrémité à l'autre du réacteur.

$$(37) \quad Q_2(V) = \frac{[R] k_p N_1 L}{a'_0 V} \frac{k'_t (2 + \sigma) V + k'_b \sigma k_p N_1 L}{k'_t V - k'_b \sigma^2 k_p N_1 L}.$$

Cette formule n'est valable toutefois que pour $\xi(r) > 1/\sigma$ c'est-à-dire pour :

$$(38) \quad V > k'_b [R] k'_t [R] L / a'^2_0 k_p N_1.$$

Cette inégalité n'est satisfaite tout au plus que dans la portion centrale du réacteur puisqu'on sait que $V \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow R$. Dans la zone du réacteur où cette inégalité n'est pas satisfaite $Q_2(V)$ est infini et par conséquent Q_2 moyen l'est aussi et P_w/P_n l'est également. Il en est évidemment de même des moments d'ordre supérieur de la distribution. En fait, nous avons supposé la décroissance de N négligeable et cette hypothèse n'est évidemment pas valable dans la zone du réacteur où la vitesse d'écoulement étant très faible, le taux de conversion est très élevé. Mais il suffit que l'approximation soit encore valable pour $\xi(r) = 1/\sigma$, ce que nous supposons, pour que, la formule (37) étant valable dans toute la zone où $\xi(r) \leq 1/\sigma$, on soit assuré que $Q_2(V)$ devient infini et l'intégrale (36) également.

Les conclusions qui précèdent restent encore qualitativement valables lorsqu'on tient compte de la variation de $\eta(r)$ en fonction de r . Il est évident que la viscosité de la solution croît avec le taux de conversion c'est-à-dire avec r . Pour $r = R$ elle atteint une valeur élevée correspondant à un taux de conversion infini. Les équations (34) et (36) deviennent dans ce cas :

$$(34 \text{ bis}) \quad \frac{1}{2} \frac{dV(r)}{dr} = \frac{-P}{2L\bar{\eta}(r)};$$

$$(36 \text{ bis}) \quad Q_n = \int_0^{V_M} V Q_n(V) \left(\frac{rdr}{dV} \right) dV / \int_0^{V_M} V \left(\frac{rdr}{dV} \right) dV$$

(36 bis) diffère de (36) par la présence, au numérateur et au dénominateur, du terme rdr/dV . Pour V tendant vers zéro $\frac{rdr}{dV}$ tend vers une valeur élevée. Les termes correspondant à V très petit donc à $Q_n(V)$ très grand ou infini, dans la somme constituant l'intégrale, aussi bien au numérateur qu'au dénominateur, ont un poids renforcé par la présence de ce terme. La moyenne Q_n est alors fortiori infinie.

On voit donc que, dans le mélange partiellement polymérisé qui sort d'un réacteur tubulaire étroit où le régime d'écoulement peut être considéré comme laminaire, le seuil de l'état de microgélification est toujours dépassé quel que soit le taux de conversion.

CHAPITRE IV

COMPARAISON DE LA DISTRIBUTION DES MASSES MOLÉCULAIRES
DANS LES PROCÉDÉS I ET II DE POLYMÉRISATION
ÉTUDE D'UN CAS INTERMÉDIAIRE. — CONCLUSIONS

L'équation de la distribution des masses moléculaires a pu être obtenue (11, 17) dans le cas où les réactions de terminaisons par copulation n'interviennent pas. Nous en rappelons la forme :

Procédé I :

$$N(x) dx = \frac{a(1-\beta) d(ax)}{(1+\beta ax)^{1+1/\beta}}$$

Procédé II :

$$N(x) dx = \frac{[P]}{P_n^2} \frac{\exp[-x(1+\xi)/P_n]}{x/P_n} \left[\frac{2+\xi}{\xi} \right]^{1/2} I_1 \left[\frac{x}{P_n} \xi^{1/2} (2+\xi)^{1/2} \right] dx.$$

Pour les grandes valeurs du degré de polymérisation, $N(x)$ tend vers zéro comme :

$$(\beta ax)^{-(1+1/\beta)}$$

dans le procédé I de polymérisation;

$$\left. \begin{array}{l} (x/P_n)^{-3/2} \exp(-Kx/P_n) \\ \text{avec } K = (1+\xi) [1 - \sqrt{1 - 1/(1+\xi)^2}] > 0 \end{array} \right\} \text{ dans le procédé II de polymérisation,}$$

c'est-à-dire d'une manière hyperbolique dans le premier cas, exponentielle dans le second cas. Cela nous montre que la distribution des masses moléculaires obtenue par le procédé I est plus étalée que celle obtenue par le procédé II. D'ailleurs tous les moments de la distribution sont finis dans le procédé II, alors que dans le procédé I, il est toujours possible de trouver des moments infinis quel que soit le taux de conversion. L'intervention des réactions de transfert intermoléculaire a donc pour conséquence que la distribution des masses moléculaires dépend d'une manière considérable du procédé mécanique et de l'agencement de l'appareillage utilisés pour la polymérisation, ce qui n'est pas le cas lorsque ces réactions n'interviennent pas. En comparant les résultats obtenus dans les deux chapitres précédents, nous allons voir maintenant qu'il en est encore de même lorsque la terminaison des molécules s'effectue partiellement par copulation. Il est nécessaire

pour cela d'exprimer ces résultats à l'aide de paramètres comparables. Nous avons choisi les paramètres du chapitre III, c'est-à-dire que nous exprimons P_w/P_n en fonction de $\xi = \lambda [P]/N_1$ et de σ qui représente le pourcentage de participation des réactions de copulation dans les réactions de terminaison, transfert intermoléculaire exclu.

Les formules du chapitre II se convertissent aisément en remarquant que :

$$\rho' = k'_t [R] / [k_b N_1 + k_t [R] + k'_t [R] + k'_b [P]] = \sigma / 1 + \xi$$

$$\beta' = k'_b [P] / [k_b N_1 + k_t [R] + k'_t [R] + k'_b [P]] = \xi / 1 + \xi$$

de sorte que, dans le procédé I de polymérisation, P_w/P_n s'exprime sous la forme :

$$\frac{P_w}{P_n} = \frac{(1 - \sigma/2)(1 + \xi)}{2\xi^2\sigma} \left[1 - \xi - \frac{2\sigma\xi}{1 + \xi} - \sqrt{(1 - \xi)^2 - 4\sigma\xi} \right].$$

Nous avons tracé en pointillé sur la fig. 9 les courbes de P_w/P_n en fonction de ξ pour différentes valeurs de σ dans le cas du procédé I de polymérisation. On voit immédiatement que le seuil de l'état de microgélification est atteint pour des valeurs de ξ et par conséquent, toutes choses égales d'ailleurs, pour des valeurs du taux de conversion bien inférieures à celles qui sont nécessaires dans le procédé II. En outre les masses moléculaires moyennes M_w , M_{w+1} dans le procédé I deviennent infinies bien avant M_w quand $[P]/N_1$ croît, tandis que toutes les masses moléculaires moyennes (sauf M_n) deviennent infinies en même temps dans le procédé II. En revanche, on voit que si le seuil de la microgélification n'est pas atteint dans le procédé I, P_w/P_n se trouve limité à des valeurs relativement basses, surtout pour des valeurs de σ nettement différentes de zéro, c'est-à-dire que dans ce procédé, P_w/P_n est relativement faible (quelques unités) ou infini. Le passage à l'état de microgélification est plus progressif dans le procédé II, de sorte que P_w/P_n peut y prendre des valeurs grandes mais finies. Toutefois, même dans ce procédé, la brutalité du passage à l'état de microgélification s'accroît fortement quand σ augmente.

Il est également intéressant de comparer l'allure des courbes de P_w/P_n en fonction de $\bar{b}_n$ dans les deux procédés, pour différentes valeurs de σ . Les expressions de $\bar{b}_n$ sont les suivantes :

Procédé I :

$$(1) \quad \bar{b}_n = \xi / (1 - \sigma/2)$$

Procédé II :

$$(2) \quad \bar{b}_n = \xi / (2 - \sigma)$$

ce qui nous montre, qu'à taux de conversion égal, le degré moyen de ramification est deux fois plus élevé dans le procédé I que dans le procédé II.

Les courbes de P_w/P_n en fonction de $\bar{b}_n$ sont représentées sur la figure 10 (courbes en trait pointillé pour le procédé I, courbes en trait plein pour le procédé II).

On voit que les valeurs de $\bar{b}_n$ qui correspondent au seuil de l'état de microgélification sont beaucoup moins élevées dans le procédé I que dans le procédé II.

L'écart est toutefois moins marqué que pour les taux de conversion à cause de la particularité signalée ci-dessus. Pour des valeurs de σ voisines de l'unité ($\sigma \geq 0,8$) la valeur limite de $\bar{b}_n$ ne dépasse guère 1, même dans le cas du procédé II.

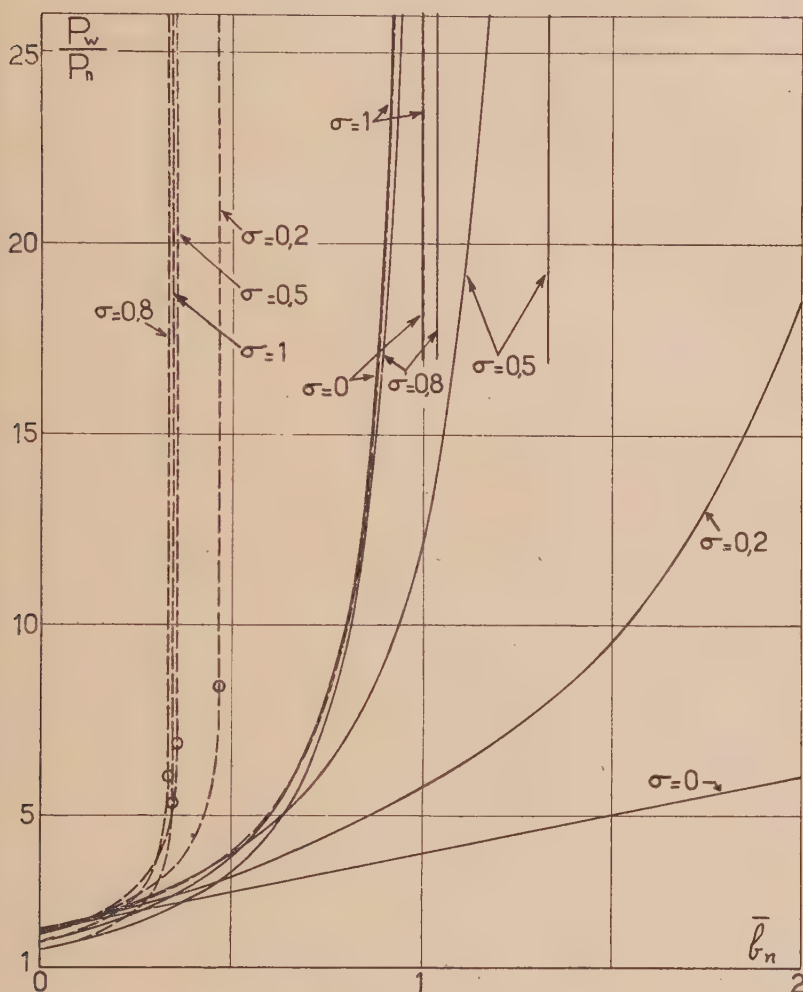


FIG. 10

courbes théoriques de P_w/P_n en fonction de $\bar{b}_n$ pour différentes valeurs de σ . Les courbes en trait plein sont relatives aux polymères obtenus par le procédé II de polymérisation et les courbes en trait pointillé aux polymères obtenus par le procédé I.

Étude d'un cas intermédiaire entre le procédé I et le procédé II

Il est possible, en aménageant convenablement le procédé de polymérisation, de passer d'une manière progressive de la distribution des masses moléculaires du procédé I à celle du procédé II. On peut supposer, par exemple, que la réaction de polymérisation est effectuée en continu dans une chaîne de réacteurs identiques accés bout à bout, communiquant l'un avec l'autre par un étroit orifice, et que,

dans chacun de ces réacteurs, le mélange réactionnel est maintenu homogène par une agitation convenable. Le monomère est injecté à l'entrée de la chaîne, le mélange partiellement polymérisé est soutiré à la même vitesse à la sortie de la chaîne. Ce dispositif représente en fait une approximation grossière du cas où, la polymérisation s'effectuant en continu dans un réacteur tubulaire de diamètre notable par rapport à sa longueur, la turbulence de l'écoulement et éventuellement l'agitation provoquée dans la masse fluide en réaction, provoquent une homogénéisation de cette masse sur des portions successives de la longueur du tube. Nous n'entrerons pas dans le détail du calcul qui se conduit comme dans les chapitres précédents et nous indiquerons seulement les résultats.

Les symboles utilisés, affectés de l'indice r relatif au $r^{\text{ième}}$ réacteur de la chaîne ont la même signification que dans les deux chapitres précédents. Nous ferons l'hypothèse, équivalente à celle du régime cinétique quasi-stationnaire, que n_1 est indépendant de t et de r ($n_{1,r} = n_1$). Nous négligerons en outre la diminution de concentration du monomère au fur et à mesure de l'avancement de la réaction ($N_{1,r} = N_1$). Ces hypothèses entraînent que $[R]$ reste constant d'un bout à l'autre de la chaîne des réacteurs.

Nous posons :

$$\xi_1 = k_b Q_{1,1} / \delta'_0 = k_b [P]_1 / \delta'_0$$

et nous prenons ξ_1 comme variable caractéristique de la vitesse relative des réactions de transfert intermoléculaire, et de la vitesse de circulation du mélange par l'intermédiaire du taux de conversion dans le premier réacteur. Nous posons en outre

$$z_r = k'_t Y_{1,r} / k_p N_1.$$

On trouve d'abord, comme on pouvait s'y attendre, que P_n reste constant d'un bout à l'autre de la chaîne des réacteurs et qu'il est donné par la formule (14) du chapitre III. Les résultats du chapitre II s'appliquent évidemment au premier réacteur, c'est-à-dire que $P_{w,1}$ est fini pour :

$$(3) \quad \xi_1 \leq 1 + 2\sigma - \sqrt{\sigma^2 + \sigma} \leq 1.$$

Cela entraîne :

$$(4) \quad z_1 \leq (1 - \xi_1) / 2\xi_1,$$

z_1 pouvant atteindre effectivement la limite (4) si ξ_1 atteint la limite (3).

Supposons $P_{w,1}$ fini.

Dans le deuxième réacteur, $P_{w,2}$ restera fini si :

$$(5) \quad z_1 \leq 1/4 \xi_1 (1 + \xi_1).$$

Cette condition est toujours satisfaite pour $\xi_1 \geq 1/\sqrt{2}$, ce qui entraîne nécessairement, la condition (3) étant satisfaite, que $\sigma \leq (3\sqrt{2} - 4)/16 = 0,015$. Pour σ supérieur à cette limite et ξ_1 suffisamment grand, $P_{w,2}$ peut devenir infini, $P_{w,1}$ restant fini. Mais si $P_{w,2}$ reste fini,

$$(6) \quad z_2 \leq 1/2 \xi_1 \quad \text{et} \quad P_{w,2} / P_n \leq (1 - \sigma/2) [1 + (1 + z_2) (z_2/\sigma - 1)].$$

La courbe de $P_{w,2}/P_n$ en fonction de ξ_1 est une courbe croissante qui se raccorde tangentiellement à une parallèle à l'axe des ordonnées quand la limite (5) est atteinte.

Supposons $P_{w,2}$ fini. Dans le troisième réacteur, $P_{w,3}$ est fini si :

$$(7) \quad z_2 \leq (1 + \xi_1)^2 / 4\xi_1 (1 + 2\xi_1).$$

La limite (6) étant supérieure à la limite (7), celle-ci peut être atteinte et dépassée, c'est-à-dire que $P_{w,3}$ peut devenir infini, $P_{w,2}$ restant fini. Mais si $P_{w,3}$ est fini :

$$(8) \quad z_3 \leq (1 + \xi_1) / 2\xi_1 \quad \text{et} \quad P_{w,3}/P_n \leq (1 - \sigma/2) [1 + (2/3)(1 + z_3)(z_3/\sigma - 1)]$$

ce qui montre que la courbe de $P_{w,3}/P_n$ en fonction de ξ_1 se raccorde tangentiellement à une parallèle à l'axe des ordonnées. Et ainsi de suite de proche en proche. D'une manière générale, $P_{w,r}$ est fini si :

$$(9) \quad z_{r-1} \leq [1 + (r-2)\xi_1]^2 / 4\xi_1 [1 + (r-1)\xi_1].$$

Mais si l'on suppose $P_{w,r-1}$ fini :

$$(10) \quad z_{r-1} \leq [1 + (r-3)\xi_1] / 2\xi_1.$$

Comme la limite (10) pour $r \geq 4$ est supérieure à la limite (9), celle-ci peut être atteinte et dépassée. Mais si $P_{w,r}$ est fini :

$$(11) \quad z_r \leq [1 + (r-2)\xi_1] / 2\xi_1$$

t

$$(12) \quad P_{w,r}/P_n \leq (1 - \sigma/2) [1 + (2/r)(1 + z_r)(z_r/\sigma - 1)]$$

$P_{w,r}/P_n$ reste fini jusqu'au seuil de la microgélification et devient ensuite brusquement infini. Mais la limite (12) croît indéfiniment quand r augmente.

D'après (11), le moment $Q_{2,r}$ devient infini pour :

$$(13) \quad \xi_1 \geq 1 / [2(1 + z_r) - r].$$

On peut montrer que le moment $Q_{n,r}$ devient infini pour :

$$(14) \quad \xi_1 \geq 1 / [n(1 + z_r) - 1],$$

c'est-à-dire que, quels que soient ξ_1 et σ , il est toujours possible de trouver une valeur de n telle que tous les moments de la distribution des masses moléculaires d'ordre supérieur ou égal à n soient infinis.

Si l'on admet, comme nous l'avons fait précédemment, qu'on puisse approximativement interpoler la formule (14), valable pour toutes les valeurs entières de n supérieures ou égales à 2, à la valeur fractionnaire 5/2, on peut calculer la valeur

limite atteinte par $P_{w,r}/P_n$ quand $[\bar{r}_z^2]_r$ devient infini. On trouve alors que cette valeur limite est donnée par :

$$(15) \quad P_{w,r}/P_n \leq (1 - \sigma/2) [1 + (5/2r)(1 + z_r)(z_r/\sigma - 1)].$$

Cette limite (15) tend aussi vers l'infini quand r augmente indéfiniment.

Ainsi nous retrouvons dans ce cas toutes les caractéristiques de la distribution des masses moléculaires étudiées dans le chapitre II. Mais nous voyons également que, si le nombre des réacteurs de la chaîne augmente indéfiniment, la valeur limite de $P_{w,r}/P_n$ correspondant au seuil de la microgélification tend vers l'infini, c'est-à-dire que la courbe de $P_{w,r}/P_n$ en fonction de ξ_1 se rapproche progressivement de la forme des courbes de P_w/P_n en fonction de ξ obtenus au chapitre II. Nous voyons aussi que la limite de $P_{w,r}/P_n$ correspondant à $[\bar{r}_z^2]_r$ infini tend vers l'infini avec r et nous pourrions montrer qu'il en est de même de la valeur limite de $P_{w,r}/P_n$ correspondant à $Q_{n,r}$ infini. A titre d'exemple nous avons calculé et rassemblé dans les tableaux IV et V ci-dessous les valeurs numériques limites de $P_{w,r}/P_n$ correspondant respectivement au seuil de la microgélification et à $[\bar{r}_z^2]_r$ infini pour des valeurs de r comprises entre 1 et 10.

Le taux de conversion à la sortie du $r^{\text{ième}}$ réacteur est

$$\frac{[P]_r}{N_1} = \frac{r[P]_1}{N_1} = r\xi_1 \frac{\delta_0}{k_p N_1}$$

de sorte qu'on peut écrire :

$$(16) \quad r\xi_1 = \lambda [P]_r / N_1,$$

λ étant donné par la formule (33) du chapitre III. Or, la valeur limite de ξ_1 correspondant au seuil de la microgélification dans le $r^{\text{ième}}$ réacteur est une fonction décroissante de r . Mais la valeur limite de $(r\xi_1)$ est une fonction croissante de r , comme on peut le voir sur les exemples numériques du tableau IV. Cela montre que le taux de conversion correspondant au seuil de la microgélification dans le $r^{\text{ième}}$ réacteur est une fonction croissante de r . A la limite, lorsque r est infini, le dispositif est équivalent au dispositif théorique suivant : le mélange réactionnel est injecté en continu à une extrémité d'un réacteur tubulaire et recueilli, après polymérisation, à l'autre extrémité. Dans le réacteur, chaque tranche infiniment mince, perpendiculaire à la direction de l'écoulement et délimitée par la section droite du réacteur, est homogénéisée sur elle-même à chaque instant, mais ne se mélange ni à la tranche qui la précède ni à celle qui la suit. Chacune de ces tranches infiniment minces évolue pour son propre compte et la polymérisation y progresse à mesure que cette tranche progresse elle-même d'une extrémité à l'autre du réacteur. On peut appliquer au mélange qui y est contenu les équations cinétiques du chapitre II et par conséquent la distribution des masses moléculaires dans ce cas limite est celle du procédé II. Il en résulte en particulier que la valeur limite de $(r\xi_1)$ au seuil de la microgélification tend vers $1/\sigma$ lorsque r tend vers l'infini et $[P]_r/N_1$ tend vers $1/\sigma\lambda$ au seuil de la microgélification.

On démontre aussi que :

$$(17) \quad \bar{b}_{n,r} = \frac{r+1}{r} \cdot \frac{r\xi_1}{2-\sigma}.$$

Valeurs limites de $\frac{P_{w,r}}{P_n}$, de $\xi 1$ et de $\bar{b}_{n,r}$ au seuil de la microgélification pour différentes valeurs de r et de σ

r	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
$\frac{P_{w,r}}{P_n}$	8,4	12,1	15,7	19	32,5	26,2	29,8	33,3	37	40,6	∞
$\xi 1$	0,420	0,387	0,357	0,334	0,311	0,290	0,270	0,252	0,235	0,220	0
$r \xi 1$	0,420	0,774	1,171	1,336	1,555	1,740	1,890	2,016	2,115	2,20	5
$\bar{b}_{n,r}$	0,466	0,645	0,794	0,928	1,037	1,128	1,200	1,260	1,305	1,344	2,78
$\frac{P_{w,r}}{P_n}$	6,9	8,7	10,6	12,4	14,3	15,9	17,7	19,5	21,3	23,1	∞
$\xi 1$	0,268	0,230	0,206	0,184	0,164	0,152	0,140	0,130	0,121	0,113	0
$r \xi 1$	0,268	0,460	0,618	0,736	0,820	0,912	0,980	1,040	1,089	1,13	2
$\bar{b}_{n,r}$	0,357	0,460	0,550	0,614	0,656	0,709	0,746	0,780	0,807	0,829	1,333
$\frac{P_{w,r}}{P_n}$	6,0	7,2	8,6	9,9	11,2	12,5	13,7	15,1	16,4	17,7	∞
$\xi 1$	0,200	0,166	0,143	0,127	0,114	0,103	0,094	0,087	0,081	0,076	0
$r \xi 1$	0,200	0,333	0,429	0,508	0,570	0,618	0,658	0,696	0,729	0,757	1,25
$\bar{b}_{n,r}$	0,334	0,415	0,477	0,529	0,570	0,601	0,626	0,652	0,675	0,696	1,041

Si l'on rapproche (17) des formules (1) et (2), en remarquant que, d'après (16) $r\xi_1$ est équivalent à ξ dans ces formules, on voit que $\bar{b}_{n,r}$ passe progressivement de la forme (1) à la forme (2) lorsque r tend vers l'infini.

TABLEAU V

Valeurs limites de $\frac{P_{w,r}}{P_n}$ lorsque $[\bar{r}_s]_r$ devient infini dans le cas où $\sigma = 0,5$

r	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	∞
$\frac{P_{w,r}}{P_n} \dots\dots\dots$	8,4	10,7	12,9	15,2	17,5	19,8	22	24,3	26,5	28,8	∞

Ainsi lorsque r croît de 1 à l'infini, la distribution des masses moléculaires passe progressivement de la forme correspondant au procédé I à la forme correspondant au procédé II.

CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE

Nous allons, en conclusion de cette étude théorique, résumer et rassembler les résultats obtenus :

1° L'étude s'applique aux polymérisations effectuées en solution à une concentration suffisante en polymère pour que les macromolécules formées s'interpénètrent mutuellement et que la solution perde la structure granuleuse caractéristique des solutions très diluées. Elle néglige, pour la simplicité du calcul, le fait que cette structure granuleuse réapparaît, même en solution concentrée lorsqu'il se forme des macromolécules géantes très ramifiées à structure compacte. Elle néglige également la dépolymérisation éventuelle qui affecte sélectivement ces grosses molécules. En outre dans le cas des procédés II et III de polymérisation elle est limitée à des valeurs suffisamment faibles, du taux de conversion, pour qu'on puisse négliger la diminution de concentration du monomère au cours de la polymérisation;

2° La distribution des masses moléculaires n'est pas affectée par les réactions d'isomérisation qui sont probablement responsables de la formation des ramifications à chaîne courte;

3° Le degré de polymérisation moyen en nombre de la distribution n'est pas affecté par les réactions de transfert intermoléculaire parce que celles-ci n'affectent ni le nombre ni la durée de vie des radicaux libres et qu'elles n'ont de ce fait aucune influence sur le nombre de molécules et la masse totale du polymère formé. Au contraire, les réactions de transfert au monomère, qui n'affectent pas non plus le nombre et la durée de vie des radicaux libres, augmentent le nombre de molécules de polymère formées et diminuent de ce fait le degré de polymérisation moyen en nombre;

4° Les chaînes élémentaires, c'est-à-dire les chaînes qui, soudées les unes aux autres aux points de ramification, constituent les molécules du polymère sont distribuées suivant une loi dont la forme n'est pas non plus affectée par les réactions

le transfert intermoléculaire. Toutefois leur longueur moyenne décroît quand le degré de ramification augmente parce que leur croissance est prématurément interrompue;

5° La distribution des masses moléculaires est considérablement influencée par le procédé de polymérisation utilisé. Dans le procédé I, les moments de cette distribution deviennent successivement infinis quand on augmente le taux de conversion ou le nombre des ramifications engendrées par transfert intermoléculaire. Dans le procédé II, tous les moments deviennent infinis simultanément. Ils restent d'ailleurs finis en l'absence de terminaison par copulation. Dans le procédé III, tous les moments d'ordre supérieur ou égal à 2 sont infinis, quel que soit le taux de conversion;

6° Dans tous les cas, le degré de polymérisation moyen en nombre reste fini, c'est-à-dire qu'il n'y a pas formation de gel macroscopique. Nous avons toutefois constaté l'état de microgélification, l'état du polymère dans lequel tous les moments de la distribution des masses moléculaires sont infinis à partir de l'ordre 2;

7° Dans la distribution obtenue par le procédé I de polymérisation, P_w/P_n est limité à des valeurs relativement basses quand les moments d'ordre supérieur sont finis. Ainsi pour P_z fini, $P_w/P_n \leq 4$; pour $\bar{r}_z^2$ fini, $P_w/P_n \leq 6$;

8° On ne trouve évidemment pas de restrictions analogues dans les distributions de masses moléculaires obtenues par le procédé II. On remarquera toutefois les caractéristiques suivantes de la distribution : quand $P_w/P_n \rightarrow \infty$, P_z/P_w , P_{z+1}/P_w , etc., tendent aussi vers l'infini. Mais $\bar{r}_z^2/P_w$, P_z/P_{z+1} , P_{z+2}/P_z , etc., tendent vers une limite finie;

9° La distribution des ramifications à longue chaîne dans le cas des procédés I et II de polymérisation possède exactement les mêmes caractéristiques que la distribution des masses moléculaires, ce qui indique que dans les molécules à très grand degré de polymérisation, le nombre moyen des ramifications à longue chaîne croît proportionnellement au degré de polymérisation. Dans tous les cas, sauf dans le procédé II en l'absence complète ou presque complète de réactions de terminaison par copulation, le seuil de l'état de microgélification est atteint pour des valeurs petites de $\bar{b}_n$. Il paraît tout à fait improbable dans ces conditions que le degré élevé de ramification révélé par l'analyse spectrographique infra rouge soit relatif à des ramifications à chaîne longue engendrées par transfert intermoléculaire;

10° L'effet des réactions de terminaison par copulation sur la distribution des masses moléculaires est double. D'une part, il abaisse le taux de conversion correspondant au seuil de la microgélification. D'autre part il augmente la rapidité du passage à cet état. Dans le procédé I de polymérisation, l'intervention des réactions de copulation se manifeste par une discontinuité de P_w/P_n qui passe sans transition d'une valeur relativement faible à une valeur infinie. Dans le procédé II, la branche descendante de la courbe de P_w/P_n en fonction de ξ se rapproche d'autant plus rapidement de son asymptote que σ est plus élevé;

11° La comparaison des caractéristiques de la distribution des masses moléculaires obtenue par les différents procédés de polymérisation permet de dégager des lois qualitatives générales, valables aussi bien pour un procédé discontinu, comme le procédé II, que pour des procédés continus utilisant des réacteurs tubulaires où l'on peut éventuellement provoquer une turbulence de l'écoulement qui assure une homogénéisation locale du fluide et facilite l'évacuation de la chaleur

dégagée par la réaction. Si l'on convient de considérer que, à σ constant, la distribution des masses moléculaires est d'autant plus étalée que le seuil de la microgélification correspond à des valeurs plus basses du taux de conversion, on peut énoncer les lois suivantes :

a. Le procédé discontinu II conduit à des distributions moins étalées que les procédés continus. En particulier, $\bar{r}_z^2/P_w$, lorsqu'on approche du seuil de la microgélification, tend vers une limite finie dans le procédé discontinu et vers l'infini dans les procédés continus;

b. Dans ces derniers, un brassage de la masse fluide dans la direction perpendiculaire au sens de l'écoulement diminue l'étalement de la distribution des masses moléculaires. L'absence totale de brassage correspond au procédé III. Un brassage homogénéisant complètement et séparément chaque tranche infiniment mince fluide délimitée par la section droite du réacteur conduit à la distribution obtenue par le procédé II;

c. Un brassage dans la direction de l'écoulement augmente l'étalement de la distribution des masses moléculaires. Si, dans l'exemple précédent, on augmente progressivement de zéro jusqu'à la longueur totale du réacteur, l'épaisseur de la tranche homogénéisée, on passe progressivement de la distribution caractéristique du procédé II à celle du procédé III.

Ces lois peuvent se condenser en une règle unique : on obtient l'étalement minimum de la distribution des masses moléculaires quand on peut être assuré que toutes les portions élémentaires du mélange réactionnel subissent, toutes choses égales d'ailleurs, la même durée de polymérisation. Cette condition n'est remplie que dans le procédé II. On s'en écarte au maximum dans le procédé III du fait du gradient dans les vitesses d'écoulement des différentes couches cylindriques. Un brassage transversal diminue ou supprime ce gradient. Un brassage longitudinal crée des inégalités dans les durées de polymérisation en ramenant en arrière certaines portions du mélange et en accélérant l'écoulement de certaines autres.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DES POLYÉTHYLÈNES

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

FRACTIONNEMENT

Jusqu'à ces dernières années, on n'a que rarement tenté d'effectuer, par la technique classique de précipitation ou de dissolution fractionnée, l'analyse de la partition des masses moléculaires du polyéthylène et la préparation de fractions relativement monodispersées. La raison en est que ce corps n'étant soluble qu'à température élevée, on ne dispose pas pour séparer la phase précipitée de la solution, des mêmes facilités qu'à la température ordinaire. Avec l'équipement habituel des laboratoires, la centrifugation ne peut être employée, faute de pouvoir régler sa température avec assez de précision. Il ne reste alors que deux possibilités de séparation : la décantation spontanée et la filtration.

UBERREITER (20) a utilisé cette seconde possibilité dans une série de fractionnements sur des échantillons de Lupolen. Les résultats paraissent assez bons pour les polyéthylènes de très bas poids moléculaire qui cristallisent bien et se laissent filtrer. Sur ceux de haut poids moléculaire, les résultats sont médiocres, malgré la précaution prise par l'auteur de reprécipiter la fraction de tête : les courbes

de fréquence présentent une dissymétrie négative très accusée, incompatible avec ce qu'on sait de la constitution moléculaire de ces polymères et indice certain d'un fractionnement peu efficace dans la zone des poids moléculaires élevés.

DESREUX (21), ayant mis au point une technique, très séduisante, de fractionnement des polymères, préalablement dispersés et fixés sur un support poreux de grande surface, par extraction répétée à l'aide de liquides de pouvoir solvant méthodiquement croissant, a tenté d'appliquer cette méthode au polyéthylène. Le liquide extracteur utilisé était du toluène dont on relevait progressivement la température. On constate dans ces conditions une anomalie de fractionnement (confirmée par nos propres essais) : les dernières fractions extraites ont une viscosité intrinsèque inférieure à celles des fractions qui les précèdent. DESREUX attribue cette anomalie à la structure ramifiée du polymère, les dernières fractions étant constituées, pensait-il, par des molécules plus ramifiées, donc moins solubles et de viscosité intrinsèque plus basse à masse moléculaire égale. Cette explication se heurte à une objection : Nous n'avons pas trouvé de différence systématique dans la relation viscosité intrinsèque-masse moléculaire osmotique des fractions « normales » et des fractions « anormales ». D'ailleurs, d'après SOCCI et LANZAVECCHIA (22) l'anomalie du fractionnement disparaît, et la séparation devient plus efficace lorsqu'on utilise la tétraline comme solvant. Nous pensons que cette anomalie résulte de la structure partiellement cristalline du film de polymère soumis à l'extraction. Il est évident qu'une molécule de polymère engagée dans un ou plusieurs cristallites ne peut se dissoudre qu'après fusion de ces derniers. Or la température de fusion des cristallites, pour un solvant donné, dépend essentiellement de leur longueur, c'est-à-dire de la distance qui sépare les ramifications consécutives des molécules qui les composent, mais non de la longueur totale de ces molécules. Les fractions « anormales » seraient un mélange de constituants de haut poids moléculaire et de constituants de poids moléculaire plus faible dont la dissolution a été retardée jusqu'à la fusion des cristallites dans lesquels ils étaient engagés.

En raison de l'incertitude sur l'efficacité du fractionnement par extraction répétées, nous avons préféré chercher une solution dans la voie classique de la précipitation fractionnée. Dans le cas du polyéthylène ce procédé est utilisable si l'on peut obtenir une décantation spontanée de la phase précipitée. Ce n'est pas possible par refroidissement ménagé de la solution dans un bon solvant parce que le polymère précipite sous forme d'un gel mi-cristallin mi-amorphe qui ne se sépare pas nettement de la solution restante. En revanche, dans la plupart des mélanges solvant-précipitant, le précipité est amorphe et se rassemble en une phase unique si l'on attend un temps suffisant. Nous avons observé que la décantation est d'autant plus aisée et rapide que le précipité est plus gonflé et moins visqueux et qu'on obtient ce résultat en choisissant des précipitants énergiques. Les polyéthylèneglycols constituent à cet égard des précipitants de choix qui permettent d'obtenir des coacervats très fluides décantant spontanément en quelques heures (6 à 12 heures suivant la masse moléculaire de la fraction). Le triéthylèneglycol n'est pas miscible au toluène ou au xylène au-dessous de 100 °C. Mais à partir d'une masse moléculaire moyenne en nombre de 225 à 250, les polyéthylèneglycols deviennent miscibles à ces solvants à partir de 70 °C.

Nous avons utilisé pour nos fractionnements, comme précipitant, des mélanges de polyéthylèneglycols ayant à peu près cette masse moléculaire, et comme solvant

e toluène. La température, réglée à $\pm \frac{1}{50}^{\circ}\text{C}$ près, variait de 75°C à 85°C (1). La concentration de départ des solutions était voisine de 15 g/l. Les coacervats obtenus avaient une concentration en polymère qui croissait régulièrement au cours du fractionnement, de 4 à 5 p. 100 pour les premières fractions à 12 ou 15 p. 100 pour les dernières. Ils décantaient en surface, le polymère étant moins dense que le précipitant. Nous opérons dans des flacons à col long et étroit et à fond conique, complètement remplis de solution, et, suivant l'importance de la fraction recueillie, nous transvasions par siphonnage soit le coacervat rassemblé dans le col, soit la solution sous-jacente. Pour chaque fraction, le précipitant était ajouté en une seule fois, en quantité préalablement calculée d'après l'expérience des fractionnements précédents portant sur le même polymère ou sur des polymères voisins. On ne prenait pas la précaution de le réchauffer avant de l'ajouter. Le précipité obtenu était redissous par agitation et élévation de température, puis reprécipité progressivement par refroidissement à une température convenablement réglée pour obtenir le volume voulu de coacervat, mais comprise dans les limites indiquées plus haut. L'opération entière s'effectuait sous atmosphère d'azote. Le coacervat était précipité dans l'acétone, filtré, lavé à l'acétone, redissous dans le benzène bouillant, puis lyophilisé sous vide à partir de la suspension benzénique congelée dans la glace, ce qui éliminait complètement le toluène. Les traces de précipitant restant dans le polymère étaient éliminées par un trempage dans l'acétone de la poudre très fine obtenue par ce procédé. La fraction était enfin séchée à l'étuve à 45°C jusqu'à poids constant.

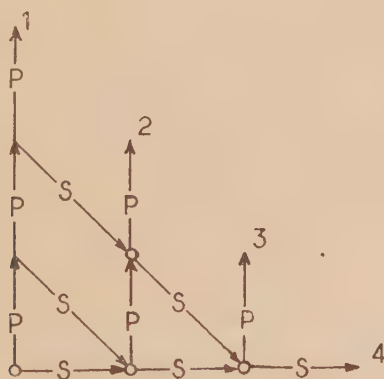


FIG. 11

Schéma de fractionnement en triangle dissymétrique conduisant à quatre fractions. Les flèches indiquent le sens des opérations. P désigne le précipité et S la solution

Nous avons opéré par précipitation fractionnée à un seul tour. Mais ce procédé fournit, comme on le sait, des fractions très fortement polydispersées, au début du fractionnement tout au moins. En vue d'obtenir une représentation plus exacte

(1) Cette technique de fractionnement et ses premiers résultats ont fait l'objet d'une publication provisoire déjà ancienne (23). TUNG (24) qui semble l'avoir ignorée, a publié récemment les résultats obtenus par un mode opératoire très voisin (solvant xylène, précipitant triéthylène glycol, température 130°C). Nous discuterons ses résultats dans le chapitre suivant en les comparant aux nôtres.

de la courbe de distribution des masses moléculaires, et afin de préparer les fractions relativement monodispersées dont nous avons besoin pour établir la relation viscosité intrinsèque masse moléculaire, nous avons subdivisé un certain nombre de ces fractions, généralement en quatre portions, par une méthode de fractionnement en triangle analogue à celle décrite par M^{me} MEFFROY-BIGET (25). Toutefois contrairement à cet auteur, nous avons préféré utiliser un schéma de fractionnement dissymétrique représenté sur la figure 11 et qui présente l'avantage de rejeter systématiquement dans la fraction de queue les molécules de faible masse moléculaire entraînées dans les précipitations successives (« tail effect ») : nos fractions étaient en effet destinées essentiellement à des mesures osmotiques qui sont fortement affectées par la présence d'un pourcentage relativement faible de molécules à bas poids moléculaire et peu sensibles à celle de grosses molécules.

En outre, un échantillon d'Alkathène grade 20 a été directement divisé en 7 fractions par cette technique de fractionnement en triangle et un échantillon d'Alkathène grade 2 a été traité par le procédé de subdivision des fractions (1^{er} tour de séparation en 4 fractions puis subdivision de chacune d'elles en un certain nombre de sous-fractions) afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par ces différents procédés.

MESURES VISCOSIMÉTRIQUES

L'appareil qui a été employé est un viscosimètre d'Ubbelohde à niveau suspendu représenté figure 12 et assez analogue aux viscosimètres de DESREUX (26). Ce type d'appareil présente l'avantage de permettre la dissolution du polymère, la filtration de la solution et sa dilution dans l'appareil sans aucun transvasement. Nous avons opéré sous atmosphère d'azote, le solvant nécessaire aux dilutions étant ajouté par un tube latéral terminé par une pointe capillaire C. Cette pointe retient une quantité de liquide faible mais suffisante pour jouer le rôle de clapet liquide entre l'atmosphère du viscosimètre et l'atmosphère extérieure. Le bouchon qui ferme ce tube latéral pendant les mesures empêche les fuites d'azote lors de l'application de la surpression nécessaire au refoulement de la solution dans la boule de mesure. Le rodage R est graissé sur sa moitié inférieure seulement pour assurer l'étanchéité à l'eau. Les tubes T₁ et T₂ sont reliés entre eux et communiquent avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'une soupape liquide interdisant les rentrées d'air. On assure dans la jaquette J une circulation d'eau chaude thermostatée à 1/10 °C près.

La plupart des mesures ont été effectuées dans la tétraline à 80 °C, quelques-unes dans la décaline à 70 °C et dans le xylène à 75 °C. Les caractéristiques des viscosimètres employés étaient les suivantes :

Solvant	Débit	Diamètre du capillaire	Hauteur d'écoulement	Gradient moyen de vitesse $\left(\bar{G} = \frac{8}{3} \frac{\pi r^2 l}{V}\right)$
Tétraline	1 cm ³ en 100 s	0,44 mm	10 cm	800 sec ⁻¹
Décaline	1 cm ³ en 140 s	0,44 mm	10 cm	575 sec ⁻¹
Xylène	1 cm ³ en 68 s	0,40 mm	10 cm	1 550 sec ⁻¹

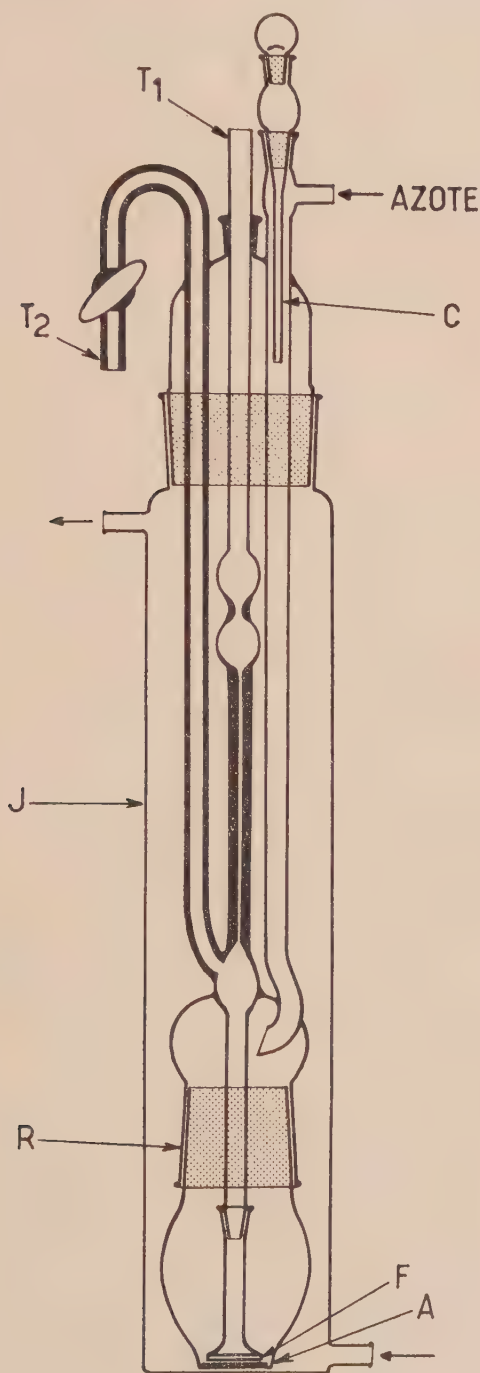


FIG. 12

éma du viscosimètre d'Ubbelohde à niveau suspendu utilisé pour nos mesures. C, capillaire d'introduction du solvant; R, rodage; J, jaquette thermostatique à circulation d'eau chaude; F, filtre en verre fritté (Pyrex n° 2); A, barreau d'acier commandé par un agitateur électromagnétique.

Pour chaque fraction les mesures étaient effectuées à cinq concentrations échelonnées suivant les rapports 5-4-3-2-1, 2 et la viscosité intrinsèque obtenue par extrapolation graphique de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en fonction de c à concentration nulle.

Les solvants utilisés étaient purifiés par distillation sous vide. Il était procédé avant chaque mesure à un contrôle de leur temps d'écoulement dans le viscosimètre ce qui permettait de déceler à la fois, l'encrassement progressif du capillaire par fixation de microparticules de gel ayant traversé le filtre et l'oxydation lente du solvant au cours de sa conservation dans le cas de la tétraline. L'appareil était soumis périodiquement à un nettoyage à l'aide d'une solution chaude de borax et de soude et lavé ensuite à l'acide chlorhydrique pour obvier à l'encrassement du capillaire.

MESURES OSMOTIQUES

Les osmomètres qui ont été utilisés sont du type Zimm et Meyerson (27) mais le corps métallique en Monel. Les capillaires de mesure sont soudés à des tubes Kovar, eux-mêmes brasés à l'argent sur des embouts en acier inoxydable vissés sur le corps de l'appareil, avec interposition de joints d'étain encastrés. La dénivellation osmotique est mesurée en se référant au niveau du liquide dans un tube capillaire témoin plongeant dans le solvant. Les deux capillaires sont prélevés sur un même tube capillaire de précision moulé ⁽¹⁾ de diamètre constant au 1/100 de millimètre près sur toute la longueur et voisin de 0,5 millimètre. Les membranes utilisées étaient dans la plupart des cas du gel de cellophane n° 300 ⁽²⁾ et dans quelques cas des membranes ultracellafilter « fin » ⁽³⁾. Les mesures étaient effectuées par la méthode statique, l'équilibre s'établissant en une nuit et restant stable pendant plusieurs jours, tout au moins pour les masses moléculaires supérieures à 20 000. Au-dessous de cette limite, une certaine fuite de polymère à travers la membrane se manifestait par une décroissance lente de la pression osmotique au cours du temps et le résultat des mesures était extrapolé au temps zéro. Afin d'éviter le dégagement de bulles d'air dans l'osmomètre, les solutions étaient dégazées soigneusement sous vide à la température ordinaire, l'évaporation du solvant étant contrôlée par pesée afin de permettre la correction correspondante sur la concentration.

Pour le solvant utilisé (xylène), la différence de densité entre solutions diluées et solvant est négligeable, de sorte qu'il n'était pas nécessaire de corriger la dénivellation osmotique pour en tenir compte. D'autre part, en répétant les mesures après remplissages successifs du même appareil avec la même solution, nous avons vérifié, qu'à la température de 80°, l'adsorption de polymère sur la membrane ne fausse pas d'une manière sensible la dénivellation osmotique, surtout si l'on prend soin : 1° de faire des mesures successives à concentrations progressivement croissantes dans le même appareil; 2° de laisser séjourner dans l'osmomètre une solution identique à celle qu'on doit employer pour la mesure, pendant un temps de l'ordre d'une heure, avant le remplissage définitif de l'appareil. La durée possible d'utilisation des membranes était de l'ordre de quinze jours. Au-delà de cette limite de temps, elles devenaient fragiles et se fendaient spontanément.

⁽¹⁾ Fish Shurman Corporation, New-York.

⁽²⁾ American Viscose Corporation Friederiksborg (Va).

⁽³⁾ Membranfiltergesellschaft, Göttingen.

L'oxydation du solvant est un phénomène qui perturbe d'une manière importante les mesures osmotiques aux températures élevées. Elle se manifeste par l'apparition d'une pression osmotique parasite (facile à déceler par une mesure à blanc en remplissant l'osmomètre de solvant pur) dont le signe et l'importance varient suivant le solvant. Dans le cas de la tétraline, elle est positive et croît sans limite. Avec du xylène insuffisamment purifié, elle est négative et croît jusqu'à des valeurs également très élevées. Des solvants réputés résistants à l'oxydation, comme le chlorobenzène manifestent également ce phénomène d'une manière intense, peut-être du fait de la présence d'impuretés. Son importance varie en sens inverse de la perméabilité des membranes utilisées. Le fait qu'il s'agit essentiellement d'une altération du solvant et non de la membrane se prouve par l'expérience suivante : La pression osmotique parasite, qui s'est établie au cours d'un essai à blanc à 80°, subsiste partiellement lorsqu'on ramène l'appareil à la température ordinaire, mais disparaît complètement dès qu'on remplace par du liquide neuf le solvant intérieur et extérieur à l'osmomètre. Elle est due vraisemblablement à la formation de polymères sous l'action de peroxydes.

En utilisant du xylène RP et des membranes en gel de cellophane préalablement stérilisées par un séjour de 48 heures dans ce solvant à 80°, nous avons constaté, au bout de quelques heures, elle se fixe à des valeurs négatives généralement comprises entre 1,5 millimètre et 1,8 millimètre et reste stable (à 1/10 ou 2/10 de millimètre près) pendant plusieurs jours. Les essais de purification de ce xylène auxquels nous nous sommes livrés ne nous ont pas permis d'améliorer ce résultat. En a été de même d'un essai de fonctionnement de l'osmomètre sous atmosphère d'azote en utilisant du xylène dégazé préalablement sous vide d'une manière prolongée. Cet échec s'explique sans doute par le fait qu'il nous a été à peu près impossible d'empêcher une dissolution d'air dans le solvant au cours des manipulations de remplissage de l'appareil. Avec des membranes « fein » plus perméables et moins sélectives, cette pression osmotique parasite prend des valeurs d'équilibre également stables mais moins élevées (0,6 millimètre à 0,8 millimètre). Nous avons constaté, qu'en première approximation et pour des masses moléculaires ne dépassant pas 200 000 à 300 000, il suffit d'ajouter la correction ainsi mesurée à la pression osmotique apparente des solutions pour obtenir la masse moléculaire du corps dissous par le procédé habituel⁽¹⁾. Nous avons donc finalement adopté le mode opératoire suivant : Les membranes préalablement imprégnées de xylène par la technique habituelle et mises en place sur l'appareil, étaient conservées pendant quarante-huit heures dans le solvant à la température des mesures. Après avoir remplacé par du xylène neuf le solvant intérieur et extérieur à l'osmomètre, on mesurait la pression osmotique parasite et l'on vérifiait sa stabilité jusqu'au lendemain. On renouvelait plusieurs fois cette opération, en remplaçant à chaque fois le solvant, pour vérifier la reproductibilité du résultat. On procédait ensuite aux mesures osmotiques, les pressions osmotiques apparentes étant corrigées de la quantité ainsi déterminée. Enfin, à plusieurs reprises, et après désorption du polymère fixé sur les membranes, nous avons vérifié, par de nouveaux essais à blanc effectués dans les mêmes conditions qu'au départ, qu'on retrouvait à la fin d'une série de mesures osmotiques, la pression parasite préalablement déterminée, et ceci à 2/10 de millimètre près dans le cas des membranes en gel de cellophane et à quelques centièmes de millimètre près dans le cas des membranes « fein ».

⁽¹⁾ Cf. Chapitre II (discussion des erreurs sur les mesures osmotiques, p. 87).

MESURES ÉBULLIOMÉTRIQUES

Nous avons employé ces mesures pour la détermination des masses moléculaires de l'ordre de quelques milliers. Nous avons, dans ce but, reproduit, avec une sensibilité un peu moindre, l'appareil décrit par SCHÖN et SCHULZ (28). La détection de la différence de température entre les deux ballons était assurée par quatre thermocouples chromel-constantan fournissant une différence de potentiel totale de $240 \mu\text{V}$ par degré et débitant sur un galvanomètre ayant une sensibilité de $15 \cdot 10^{-8}$ volts par millimètre de déviation. La sensibilité du montage était donc d'environ $6 \cdot 10^{-4}$ degré par millimètre de déviation du galvanomètre. L'appareil a été étalonné avec de l'oxyde de phényle ($M = 170$) et du diphényle ($M = 154$). Le solvant utilisé était du benzène fraîchement distillé à l'abri de l'humidité. Avant leur utilisation, les ballons étaient séchés par évaporation de benzène sous vide. Les fractions de polyéthylène utilisées, récupérées et séchées suivant la technique décrite plus haut après leur précipitation, avaient été fondues sous vide pour éliminer l'humidité. Rappelons d'ailleurs l'observation faite par SCHÖN et SCHULZ d'après laquelle les traces d'eau contenues dans le solvant ou le polymère sont éliminées par distillation azeotropique. Elles se condensent sans refluer dans la partie supérieure froide de l'appareil et ne perturbent donc pas les mesures.

MESURES DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

L'appareil utilisé est représenté schématiquement sur la figure 13. La source est constituée par une lampe à vapeur de mercure SP 500, refroidie par un courant d'eau, dont l'image est projetée par le condenseur L_1 sur un diaphragme D_1 (hauteur 2,5 mm, largeur 1,5 mm) placé au foyer d'un objectif photographique ($f = 25$ mm). Le faisceau de lumière parallèle diaphragmé par D_2 et D_3 (largeur commune 6 mm, hauteur commune 8 mm) traverse la solution à étudier qui est placée dans une cuve rectangulaire C (10 mm de largeur, 70 mm de longueur) dont le grand axe est parallèle à la lumière incidente. Un prisme P à 45° en verre noir (20 mm de hauteur) dans la cuve C réfléchit vers le haut la lumière incidente après en avoir absorbé la majeure partie, afin d'éviter un retour en arrière après réflexion sur la face de sortie. La cuve est placée au centre d'un cristallin de 100 millimètres de diamètre rempli d'un liquide dont l'indice est voisin de celui du verre afin d'éviter les réflexions de lumière diffuse sur les faces extérieures de C. Ce cristallin joue en outre le rôle de bain thermostatique, grâce à une résistance chauffante placée sur le fond et à un agitateur plongeant dans le liquide. Aux températures utilisées pour nos mesures nous avons employé comme liquide thermostatique du phtalate de méthyle dont l'indice de réfraction pour la raie verte du mercure est voisin de 1,50 à 100°C . Le chauffage est réglé par un rhéostat. La température contrôlée par un thermomètre fin plongeant dans le bain. Une lentille divergente cylindrique plan concave appliquée contre le cristallin en arrière du diaphragme D_2 rétablit le parallélisme du faisceau lumineux à la traversée du cristallin et de la cuve. Pour exclure la lumière parasite le cristallin est enfermé dans un cylindre métallique noirci à l'extérieur et pourvu d'une ouverture pour l'entrée de la lumière incidente et d'une fente latérale pour l'observation de la lumière diffusée. La cuve est tenue en place par le couvercle du cylindre qui porte en outre le diaphragme D_3 , l'agitateur et son moteur, ainsi que le thermomètre.

le contrôle. Le cylindre est soutenu par un axe autour duquel peut tourner un bras qui porte le dispositif destiné à recueillir et à mesurer la lumière diffusée. Ce dispositif consiste en une lunette qui projette l'image du centre de la cuve sur la plage sensible d'un tube photomultiplicateur d'électrons. D_5 est le diaphragme de champ (carré de 5 mm de côté) et D_4 le diaphragme d'ouverture (également

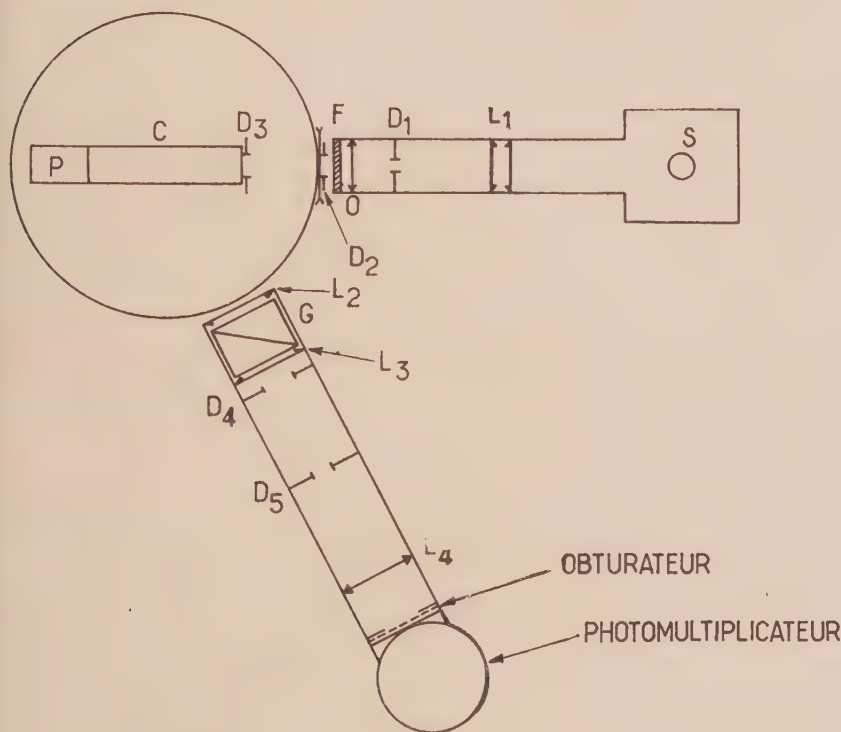


FIG. 13

Représentation schématique partielle de l'appareil à diffusion de la lumière.

S, source de lumière (lampe SP 500); L_1, L_2, L_3, L_4 , lentilles; D_1, D_2, D_3, D_4, D_5 , diaphragmes;

O, objectif photographique; C, cuve contenant la solution à étudier;

P, prisme en verre noir à 45°; G, prisme de Glazebrook; F, filtre interférentiel.

arré) du faisceau lumineux recueilli. La position de D_4 a été choisie de manière que la pupille d'entrée du système (image de D_4 dans l'espace objet à travers la partie antérieure de la lunette) soit à l'infini. D_5 est au foyer de L_3 et il est conjugué de la photocathode du photomultiplicateur à travers L_4 . Le centre de la cuve est au foyer de L_2 . Avec cet agencement, l'intensité du faisceau lumineux recueilli par le photomultiplicateur est indépendante de l'indice de réfraction du liquide

contenu dans le cristalliseur et inversement proportionnelle au carré de l'indice de réfraction du liquide contenu dans la cuve. G est un prisme de GLAZEBROOK qui permet de recueillir à volonté soit la composante verticale, soit la composante horizontale de la lumière diffusée. L'ouverture des pinceaux lumineux tombant sur L_2 est, dans l'air, de $1/10$ radian, soit environ 6° et, dans le liquide de la cuve de $1/15$ de radian, environ 4° . Compte tenu des dimensions de D_1 , l'écart angulaire entre les rayons lumineux du faisceau incident et du faisceau diffusé est égal à l'écart angulaire de leurs rayons moyens plus ou moins 3° dans un liquide d'indice 1,50. Le tube photomultiplicateur ⁽¹⁾ comporte 20 étages d'amplification. Alimenté sous une tension totale de 2 400 volts il a une sensibilité voisine de 1 500 amp./lumen avec un courant d'obscurité de 10 à $12 \cdot 10^{-9}$ ampères. Nous l'utilisons habituellement sous une tension voisine de 1 800 volts (90 volts entre dynodes successives). Sa sensibilité est alors voisine de 100 amp./lumen et son courant d'obscurité de $0,5 \cdot 10^{-9}$ ampère. Le courant de réponse de ce tube est mesuré avec un galvanomètre A.O.I.P. ayant une sensibilité de 10^{-9} ampère par millimètre de déviation. La tension d'alimentation est fournie par un stabilisateur à lampes lui-même alimenté par un transformateur à fer saturé. F est un filtre interférentiel. Nous avons utilisé deux de ces filtres : l'un ayant son maximum de transmission vers $4\,320 \text{ \AA}$ était utilisé pour filtrer la raie bleue de l'arc à mercure ($4\,358 \text{ \AA}$); l'autre avait son maximum de transmission au voisinage immédiat de $5\,460 \text{ \AA}$ (longueur d'onde de la raie verte du mercure). Comme ces filtres ont une bande passante dans l'ultra-violet, nous interposons en outre une cuve de 3 cm d'épaisseur remplie d'une solution saturée de nitrite de sodium pour absorber le rayonnement ultra-violet de l'arc à mercure.

Pour tenir compte à la fois des fluctuations d'éclat de la source, de la dérive lente de la tension d'alimentation du photomultiplicateur et éventuellement de ses fluctuations spontanées de sensibilité, une portion du faisceau lumineux incident est déviée par une lame en verre à 45° placée entre F et D_2 . La lumière recueillie est envoyée verticalement dans une cuve cylindrique de verre à axe vertical contenant une solution de Ludox et placée au-dessus de la cuve C. La lumière diffusée latéralement par le Ludox est recueillie par une lunette portée par le bras mobile qui supporte le photomultiplicateur. Elle est envoyée sur la photocathode au moyen d'une autre lame de verre à 45° interposée entre D_5 et L_4 . L'effet de polarisation introduit par ces lames est corrigé par l'interposition d'autres lames inclinées à 90° sur les premières. Un disque à secteurs dont la rotation est commandée par un bouton poussoir permet d'intercepter à volonté soit l'un soit l'autre des deux faisceaux lumineux tombant sur le photomultiplicateur. Ce dispositif permet ainsi à tout instant de comparer l'intensité du faisceau lumineux diffusé par la solution ou le solvant à celle d'un faisceau témoin, les sources de ces deux faisceaux provenant de la même région de l'arc. Comme l'intensité du faisceau témoin varie avec la position du bras mobile, nous nous contentons d'effectuer cette comparaison, à intervalles fréquents et réguliers, pour un angle défini de diffusion (90°).

L'étalonnage de l'appareil a été effectué par la méthode de transmission au moyen de solutions de Ludox de concentrations comprises entre 0,5 p. 100 et 8 p. 100. les résultats étant extrapolés à concentration nulle suivant le procédé indiqué par

⁽¹⁾ Mis à notre disposition par M. le professeur LALLEMAND de l'Observatoire de Paris que je tiens à remercier ici.

LARON et LOU (29) pour éliminer l'erreur due à la diffusion multiple. Les transmissions des solutions ont été mesurées directement au spectrophotomètre et leur rapport de Rayleigh calculé par la formule $\tau = (8\pi/3) R (2 + \rho)/(1 + \rho)$, τ étant leur turbidité et ρ leur facteur de dépolariation, d'ailleurs très faible, en lumière non polarisée. Nous avons vérifié que les solutions employées ne présentaient pas de dissymétrie appréciable et que les résultats obtenus par transmission et par diffusion latérale obéissaient à la loi en λ^{-4} à 1 p. 100 près. Pour avoir un étalon de travail stable et maniable, nous avons comparé à ces solutions de Ludox un bloc de verre dense dont nous avons déterminé le rapport de Rayleigh apparent $53 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda = 4\,358 \text{ Å}$ et $21,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ pour $\lambda = 5\,461 \text{ Å}$. Enfin, pour vérifier notre étalonnage, nous avons comparé à ce bloc, un échantillon de benzène pur « Merck » pour analyse, distillé sous vide sans ébullition. Pour $\lambda = 4\,358 \text{ Å}$ les résultats étaient les suivants à la température de 23°C : Facteur de dépolariation $\rho = 0,458$. Rapport de Rayleigh apparent $50,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Le premier nombre est égal à celui trouvé par OTH (30) dans les mêmes conditions. Le second est plus élevé que les valeurs généralement trouvées par cette méthode ($48,4$ à $49,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) (29, 30). Mais ces deux nombres doivent être corrigés pour tenir compte de l'existence d'un faible fond continu de lumière parasite dont l'intensité exacte est malaisée à déterminer. Si l'on admet avec KUNST (31) que cette lumière parasite est entièrement dépolariée, on peut la défalquer en utilisant la différence des composantes verticale et horizontale de la lumière diffusée par le benzène. Le facteur de Rayleigh mesuré pour ce liquide se trouverait alors abaissé à $47,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ en admettant pour ρ la valeur $0,435$ déterminée par DE VAUCOULEURS (32).

Les solvants utilisés pour nos mesures, tétraline et α -chloronaphtalène, ont été purifiés par une première distillation sous vide avec colonne de rectification et entrée d'azote dans le liquide pour assurer la régularité de l'ébullition — puis par deux ou trois distillations sous vide sans ébullition — afin de les débarrasser de leurs poussières et des dernières traces de peroxydes. Ainsi purifiés, ces solvants ne présentaient aucune dissymétrie appréciable dans leur diagramme de diffusion; entre 35° et 145° , la composante verticale de la lumière diffusée restait constante à 2 p. 100 près environ. Les solutions étaient conservées pendant une journée à la température des mesures et filtrées sur un papier épais et poreux (papier Durieux n° 149) préalablement lavé et dépoussiéré au benzène bouillant dans l'appareil de Thurmond (33). On ne peut en effet commodément filtrer les solutions de polyéthylène sur un verre fritté fin parce qu'elles le colmatent rapidement. Filtrées sur papier, nos solutions ne montraient plus aucune tendance à colmater un verre fritté Pyrex n° 4.

Nos mesures étaient conduites de la manière suivante : Nous commençons par comparer l'intensité diffusée par le bloc de verre étalon avec celle du faisceau lumineux témoin sous un angle de 90° . Nous procédions ensuite à une comparaison analogue en substituant au bloc de verre la cuve C contenant 10 centimètres cubes de solvant pur, puis notions les intensités diffusées par le solvant sous différents angles. Nous ajoutons alors dans la cuve des quantités progressivement croissantes de solution, mesurées avec une pipette dépoussiérée dans l'appareil de Thurmond et chauffée à une température un peu supérieure à celle des mesures. Nous répétons sur chacune des solutions ainsi obtenues les mêmes mesures que sur le solvant pur en prenant soin d'attendre, après chaque addition, un temps suffisant (20 à 30 minutes) pour que la solution prenne son état d'équilibre. Nous terminions nos mesures par une nouvelle comparaison entre le bloc de verre étalon et le faisceau

témoin afin de nous assurer que la transparence du liquide thermostatique n'était pas altérée d'une manière sensible au cours de la mesure. Cette vérification s'effectuait en général à 1 p. 100 ou 2 p. 100 près.

L'intérêt de disposer d'un faisceau témoin pour ces mesures à haute température est le suivant : Avec des polymères présentant une très forte dissymétrie dans leur diagramme de diffusion, il est indispensable d'éviter le retour en arrière de la lumière incidente par réflexion aux interfaces, la correction à introduire du fait de ce phénomène devenant trop importante. Il faut donc absorber le faisceau incident avant sa sortie de la cuve et, dans ces conditions, on ne peut plus se référer à ce faisceau. Il est d'autre part peu commode de se référer fréquemment, au cours des mesures, au bloc de verre étalon, sa substitution à la cuve C entraînant nécessairement une certaine attente pour permettre les mises en équilibre de température. On peut, au contraire, se référer aussi souvent qu'on le désire au faisceau témoin sans allonger d'une manière très sensible la durée des mesures.

Les calculs s'effectuent de la manière suivante. Nous appelons :

- $\rho_{\theta,c}$ le rapport du flux lumineux diffusé sur le photomultiplicateur par une solution de concentration c sous l'angle de diffusion θ au flux lumineux diffusé au même instant sous l'angle de 90° par le faisceau témoin.
- ρ_E le rapport du flux lumineux diffusé sur le photomultiplicateur par le bloc de verre étalon sous l'angle de diffusion 90° au flux lumineux diffusé au même instant sous 90° par le faisceau témoin.
- $\Delta\Phi_{\theta,c}$ l'excès du flux lumineux diffusé sur le photomultiplicateur par une solution de concentration c sous l'angle de diffusion θ , sur le flux lumineux diffusé sur le photomultiplicateur par le solvant sous le même angle de diffusion cet excès étant rapport à un éclairement du milieu diffusant égal à l'unité.
- Φ_E le flux lumineux diffusé sur le photomultiplicateur par le bloc de verre étalon sous l'angle de diffusion 90° pour l'éclairement unité.
- $\Delta\tau_{\theta,c}$ la turbidité d'une substance hypothétique, diffusant la lumière conformément aux lois valables pour les petites molécules, et qui, sous les mêmes conditions géométriques, que la solution et le solvant, diffuserait, sous l'angle θ , le flux $\Delta\Phi_{\theta,c}$.
- τ_E une quantité analogue relative au flux Φ_E diffusé par l'étalon n_0 l'indice de réfraction du solvant, n_E celui du verre étalon.

Nous avons alors :

$$\frac{\Delta\Phi_{\theta,c}}{\Phi_E} = \frac{\rho_{\theta,c} - \rho_{\theta,0}}{\rho_E} \sin \theta \quad \text{et} \quad \frac{\Delta\tau_{\theta,c}}{\tau_E} = \frac{n_0^2}{n_E^2} \frac{\Delta\Phi_{\theta,c}}{\Phi_E}$$

Posons d'autre part :

$$H = \frac{32 \pi^3 n_0^2 (dn/dc)^2}{3 \lambda^4 N} \quad \text{et} \quad K = \frac{2 \pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N}$$

(dn/dc) étant l'incrément d'indice de réfraction de la solution, λ la longueur d'onde de la lumière dans le vide, N le nombre d'Avogadro. On a, en utilisant les notations de KUNST (31) :

$$\frac{H_c}{\Delta\tau_{\theta,c}} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2 A_2 c + \dots$$

équation qui permet le calcul de la masse moléculaire M et du rayon de giration moyen des molécules par extrapolation à concentration et angle nuls du diagramme de Zimm. Mais, d'après les formules ci-dessus :

$$\frac{H_c}{\Delta\tau_{\theta,c}} = \frac{H_E c}{\tau_E} \cdot \frac{\rho_{\theta,c}}{(\rho_{\theta,c} - \rho_{\theta,0}) \sin \theta} = \frac{K_E c}{R_E (\rho_{\theta,c} - \rho_{\theta,0}) \sin \theta}$$

avec $H_E = 11 \frac{n_1^2}{n_0^3}$, $K_E = K \frac{n_1^2}{n_0^3}$ et R_E étant le rapport de Rayleigh apparent du bloc de verre étalon déterminé précédemment. Ces équations permettent de tracer le diagramme de Zimm à partir des grandeurs expérimentales ρ_E , $\rho_{\theta,c}$, $\rho_{\theta,0}$ si l'on a par ailleurs mesuré l'incrément d'indice de réfraction des solutions.

MESURES DE L'INCRÉMENT D'INDICE DE RÉFRACTION

Ces mesures ont été effectuées par une méthode différentielle à l'aide d'un réfractomètre interférentiel de Rayleigh⁽¹⁾, qui permet théoriquement, avec une cuve de 10 centimètres d'épaisseur d'atteindre une précision de 2 ou 3 unités de la septième décimale. En utilisant cette cuve à la température de 80°, la précision de nos mesures était en fait cinq ou six fois plus faible à cause de phénomènes parasites d'oxydation ou de convection dans la cuve de mesure. Aux températures de 110 °C et 125 °C il nous a été impossible d'assurer une uniformité de température suffisante dans la cuve de 10 centimètres et nous avons dû nous contenter d'utiliser une cuve de 1 centimètre d'épaisseur avec une précision de 1 à 2 unités sur la cinquième décimale.

Afin de permettre la détermination de $\frac{dn}{dc}$ pour une longueur d'onde déterminée (5 461 Å d'une part, 4 358 Å d'autre part), l'appareil a été muni d'un dispositif coulissant permettant de substituer commodément à la source normale de lumière blanche, un arc à vapeur de mercure dont la lumière était filtrée par un filtre interférentiel. On commençait par assurer, en lumière blanche, la coïncidence des franges centrales du double faisceau de mesure d'une part et du double faisceau témoin d'autre part. Puis, substituant la lampe à arc, on déterminait le décalage entre les deux systèmes de franges en lumière monochromatique. Ce décalage était toujours nul en lumière verte, mais il était sensible en lumière bleue. Il n'était alors connu qu'à un nombre entier de franges près. Ce nombre entier inconnu était déterminé de proche en proche en opérant au départ sur des solutions suffisamment diluées pour qu'on soit assuré d'un décalage inférieur à une frange.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué pour chacune des deux longueurs d'onde en comptant, en lumière monochromatique, le nombre de franges qui ont défilé pour une rotation déterminée du tambour de l'appareil. Le compensateur de l'appareil étant un compensateur de Jamin dont l'efficacité dépend de l'angle d'incidence, la formule donnant la différence de marche en fonction du déplacement du tambour est d'allure parabolique. La précision de notre étalonnage pour chacune des deux longueurs d'onde était d'environ $\pm 0,25$ p. 100.

Les solutions étaient préparées par pesée dans de petits erlenmeyers remplis d'une manière aussi complète que possible afin d'éviter l'oxydation du solvant

⁽¹⁾ HILGER et WATTS, Londres.

pendant la dissolution et contenant quelques billes de verre afin de permettre une homogénéisation de la solution par agitation intermittente à la main. Un échantillon témoin de solvant était placé à l'étuve à côté de la solution dans un erlenmeyer identique et subissait le même traitement. C'est cet échantillon de solvant qui était utilisé comme référence pour la détermination de la différence d'indice de réfraction. Solution et solvant étaient transférés dans la cuve de mesure au moyen d'une pipette préalablement chauffée. Il est essentiel, pour la précision des mesures, que cette cuve soit complètement remplie et qu'elle soit fermée d'une manière étanche pour éviter l'oxydation du solvant pendant la mise en équilibre de température et la mesure.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA POLYDISPERSITÉ PAR FRACTIONNEMENT

DÉTERMINATION DE LA RELATION VISCOSITÉ INTRINSÈQUE-MASSÉ MOLÉCULAIRE

Le tracé de la courbe de distribution des masses moléculaires suppose la détermination de la masse moléculaire de toutes les fractions obtenues par précipitation fractionnée. Pour des raisons de commodité et de rapidité nous avons employé la méthode viscosimétrique habituelle, ce qui exige la connaissance préalable de la relation entre viscosités intrinsèques et masses moléculaires des fractions.

L'établissement d'une telle relation dans le cas du polyéthylène a fait jusqu'ici l'objet de tentatives de la part de HARRIS (34) et de UBERREITER et collaborateurs (20). Nous ne pouvions évidemment songer à utiliser les résultats de la première, les mesures ayant porté sur des produits commerciaux non fractionnés. Quant aux résultats de UBERREITER, ils nous ont paru peu sûrs pour plusieurs raisons : nombre insuffisant de déterminations (4 au total), étendue insuffisante du domaine de masses moléculaires exploré (2 000 à 30 000), insuffisance probable d'homogénéité des fractions.

Nous avons donc entrepris d'établir cette relation par des mesures viscosimétriques, osmotiques et ébulliométriques comparées portant sur des fractions de neuf échantillons différents de polyéthylènes préparés sous haute pression : quatre échantillons d'Alkathène, quatre de polyéthylène « Bakelite » et un d'Alathon. Les fractions étudiées avaient été obtenues par fractionnement en triangle, suivant le schéma de la figure 11, de fractions, elles-mêmes tirées des produits commerciaux, soit par précipitation fractionnée à un seul tour, soit par précipitation fractionnée à deux tours, soit par fractionnement en triangle. Nos mesures couvrent un domaine de masses moléculaires s'étendant sur deux décades (2 000 à 200 000). Nous avons été limité du côté des hauts poids moléculaires par l'insolubilité de certaines fractions dans le xylène à 80° ou même 90° et l'impossibilité d'élever la température des mesures par suite du défaut de résistance des membranes osmotiques employées. Nous avons représenté sur la figure 14 la majeure partie des courbes de viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration établies

sur ces fractions, sur la figure 15 la majeure partie des courbes de pression osmotique réduite et sur la figure 16 les courbes ébulliométriques réduites en fonction de la concentration. La figure 17 montre, en coordonnées logarithmiques, la correspondance $[\eta]$, M_n pour l'ensemble des fractions étudiées (à l'exception de quelques-unes d'entre elles sur lesquelles nous reviendrons plus loin). Les résultats numériques correspondants sont rassemblés dans les tableaux VI et VII. On voit que les points représentatifs se placent au voisinage d'une même

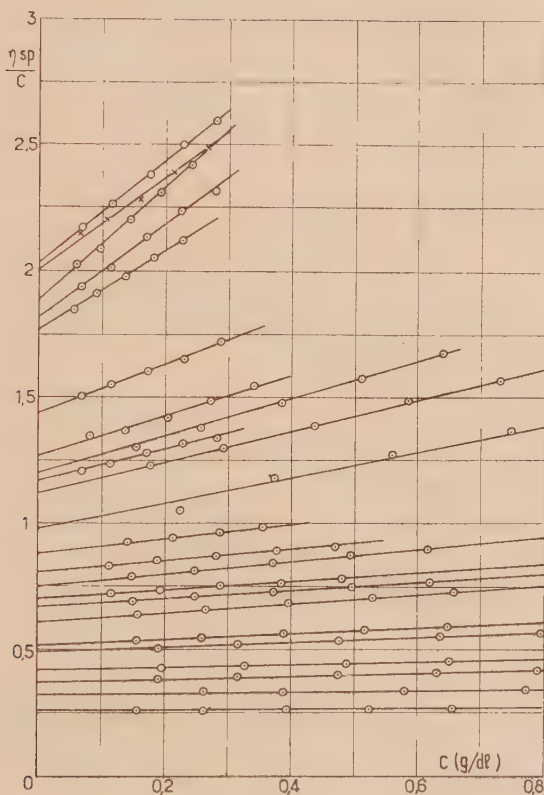


FIG. 14

Courbes de viscosité spécifique réduite en fonction de la concentration relatives à la majeure partie des fractions utilisées pour l'établissement de la relation $[\eta]$, M

droite sans qu'on puisse déceler d'écart systématique en fonction de l'origine de la fraction et du nombre de tours de fractionnement auxquels elle a été soumise. L'écart quadratique moyen des résultats mesuré parallèlement à l'axe des abscisses est de ± 13 p. 100 par rapport à la droite moyenne et l'écart maximum ne dépasse guère ± 20 p. 100, si l'on fait abstraction de la fraction de masse moléculaire osmotique voisine de 10 000 pour laquelle l'écart systématique plus important montre qu'on a atteint la limite d'emploi possible des membranes en gel de cellohane. La précision insuffisante de nos mesures ébullioscopiques, due en partie à l'impossibilité d'utiliser pour les fractions des solutions de concentration supérieure à 4 p. 100 à cause de la faible masse de produit dont nous pouvions disposer,

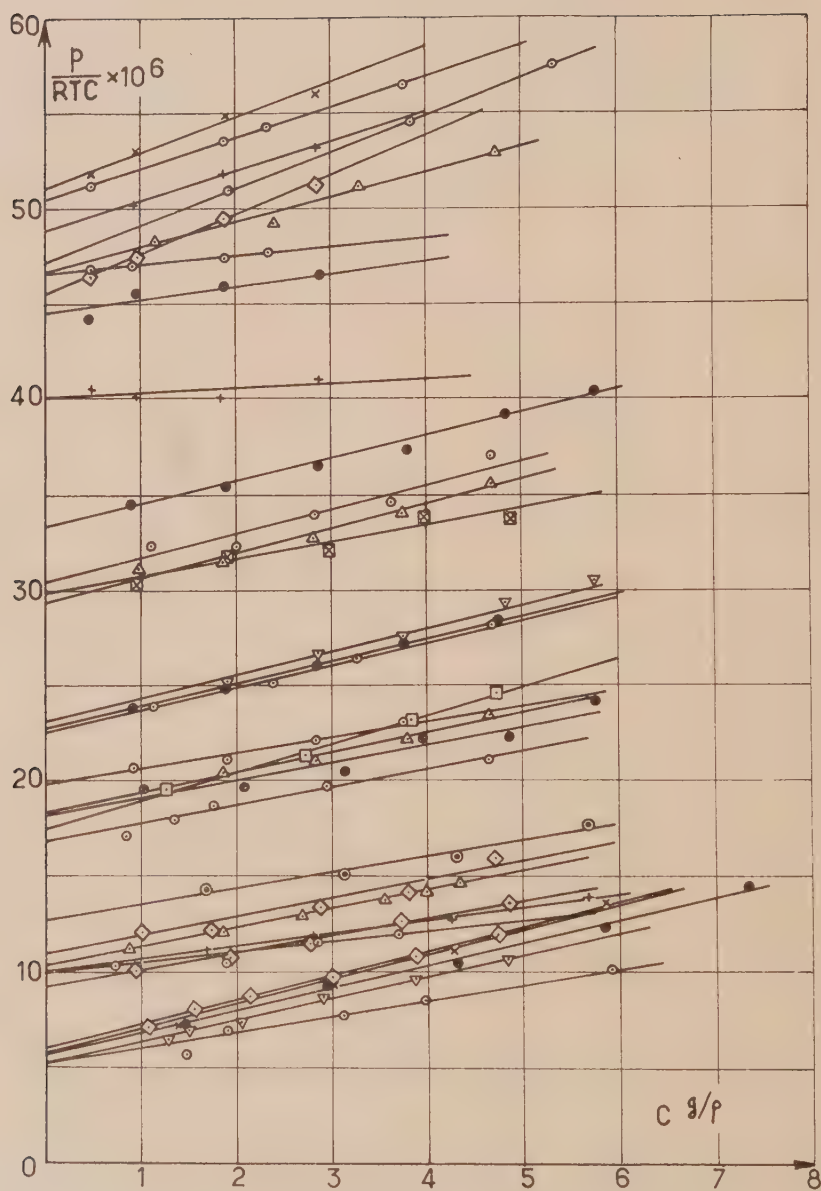


FIG. 15

Courbes de pression osmotique réduite en fonction de la concentration relatives à la majeure partie des fractions utilisées pour l'établissement de la relation $[\eta], M$

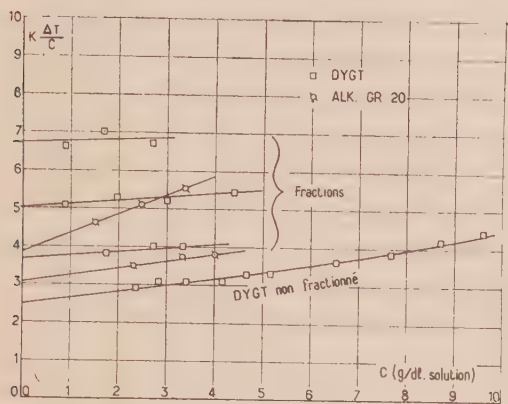


FIG. 16

curbes ébulliométriques réduites en fonction de la concentration. Le coefficient K a été choisi de manière que l'ordonnée à l'origine représente l'inverse de la masse moléculaire multiplié par 10^5 .

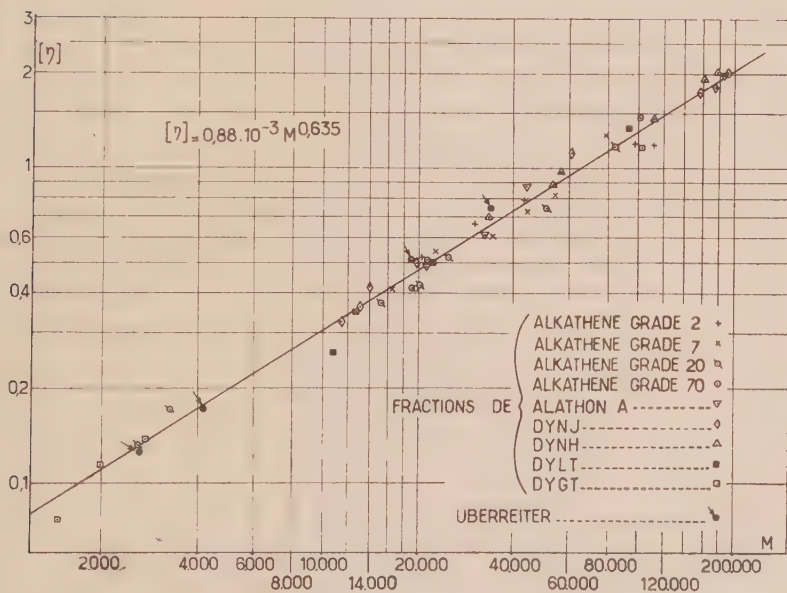


FIG. 17

Relation $[\eta]$, M_n pour les fractions « normales » de polyéthylène

TABLEAU VI

Viscosités intrinsèques et masses moléculaires osmotiques de fractions obtenues par fractionnement en triangle

POLYÉTHYLÈNE ORIGINAL	FRACTION	$[\eta]_r$	MEMBRANES UTILISÉES	TEMPÉRA- TURE DE LA MESURE	M_n	$A_2 \times 10$ (a)
Alkathène :						
Grade 2.	A-2-D	1,20	Gel de cellophane.	80°	97 700	9,0
	2-C	1,19	Gel de cellophane.	80°	110 200	9,3
	A-11-A	0,792	Gel de cellophane.	80°	43 500	13,0
	A-11-B	0,668	Gel de cellophane.	80°	30 200	12,8
	A-11-C	0,52	Gel de cellophane.	80°	20 600	20,7
Grade 7.	3-B	1,27	Gel de cellophane.	80°	78 500	8,7
	18-B	0,815	Gel de cellophane.	80°	54 300	9,3
	18-C	0,724	Gel de cellophane.	80°	44 250	12,6
	18-D	0,619	Gel de cellophane.	80°	34 650	13,6
	20-B	0,540	Gel de cellophane.	80°	22 600	7,0
	20-C	0,412	Gel de cellophane.	80°	16 570	14,2
Grade 20.	T-2-C	1,18	Gel de cellophane.	80°	84 500	3,6
	T-2-C	0,75	Gel de cellophane.	80°	51 000	8,8
	T-6-A	0,524	Gel de cellophane.	80°	24 800	3,0
	T-6-B	0,426	Gel de cellophane.	80°	20 400	15,8
	T-6-C	0,378	Gel de cellophane.	80°	15 070	
Grade 70.	3-B	1,45	Gel de cellophane.	80°	101 000	7,0
	(1 + 2)-D	0,52	Gel de cellophane.	80°	21 500	3,5
	17-D	0,416	Gel de cellophane.	80°	19 200	
Alathon.	4-B	1,89	Gel de cellophane.	85°	188 800	8,2
	4-C	0,87	Gel de cellophane.	80°	44 650	12,6
	21-B	0,612	Gel de cellophane.	80°	32 770	14,0
	21-D	0,488	Gel de cellophane.	80°	21 380	12,8
DYNJ.	6-A	2,04	Gel de cellophane.	80°	193 000	12,3
			Ultracellafilter (fein).	85°	188 000	13,0
	1-C	1,82	Ultracellafilter (fein).	80°	177 500	13,0
	3-A	1,77	Gel de cellophane.	80°	156 400	15,3
	6-B-A	1,12	Gel de cellophane.	80°	61 000	11,0
	22-A	0,50	Gel de cellophane.	80°	19 800	16,0
	22-B	0,42	Gel de cellophane.	80°	14 100	
	22-C	0,364	Gel de cellophane.	80°	13 200	
	22-D	0,328	Gel de cellophane.	80°	11 500	

(a) A_2 , deuxième coefficient du viriel.

POLYÉTHYLÈNE ORIGINEL	FRACTION	$[\eta]_T$	MEMBRANES UTILISÉES	TEMPÉRA- TURE DE LA MESURE	M_n	$A_2 \times 10^5$ (a)
DYNH.....	4-A	2,01	Ultracella filter (fein).....	85°	178 000	12,3
	3-A	1,92	Gel de cellophane.	80°	162 000	12,3
	4-B	1,44	Gel de cellophane.	80°	112 000	20,3
	9-C	0,98	Gel de cellophane.	80°	57 000	14,5
	13-A	0,883	Gel de cellophane.	70°	54 800	9,7
	13-B	0,704	Gel de cellophane.	70°	33 600	8,8
DYLT.....	2-B	1,27	Gel de cellophane.	80°	92 700	9,3
	2-C	0,52	Gel de cellophane.	80°	21 850	21,0
	16-A	0,35	Gel de cellophane.	80°	12 800	
	16-B	0,26	Gel de cellophane.	80°	10 830	
DYG.T.....	4-A	1,17	Gel de cellophane.	80°	103 500	5,5
	13-A	0,424	Gel de cellophane.	80°	19 500	18,5

(a) A_2 , deuxième coefficient du viriel.

nous a pas permis de rejoindre par des mesures ébulliométriques le domaine étudié par osmométrie. On notera néanmoins que les points figuratifs obtenus par ces deux méthodes s'alignent d'une manière satisfaisante. La relation qui résulte de ces mesures est la suivante :

$$[\eta]_T = 0,88 \cdot 10^{-3} M^{0,635} \quad (1)$$

$[\eta]_T$ étant la viscosité intrinsèque dans la tétraline à 80 °C exprimée en dl/g.

TABLEAU VII

Viscosités intrinsèques et masses moléculaires ébullioscopiques de fractions obtenues par fractionnement en triangle

POLYÉTHYLÈNE ORIGINEL	FRACTION	$[\eta]_T$	M_n ébullioscopique	$A_2 \times 10^4$
DYG.T.....	19-A	0,138	2 780	11
	19-B	0,114	2 000	10
	19-C	0,077	1 480	-
Alkathède, grade 20.....	T-7-C	0,172	3 300	19
	T-8	0,134	2 600	50

⁴⁾ Cette formule est plus exacte que celle qui avait été publiée précédemment (35) et dont elle s'écarterait d'ailleurs très peu.

Convertie en relation masse moléculaire-viscosité intrinsèque dans la décaline à 70 °C au moyen de la relation : $[\eta] = 1,18 [\eta]_T^{1,06}$ que nous avons établie par des mesures comparatives entre la viscosité intrinsèque dans la décaline à 70 °C η_D (dl/g) et la viscosité intrinsèque dans la tétraline à 80 °C $[\eta]_T$, elle deviendrait

$$(2) \quad [\eta]_D = 0,68 \cdot 10^{-3} M^{0,675}$$

relation que l'on peut comparer avec celle établie par UBERREITER :

$$(3) \quad [\eta]_D = 0,387 \cdot 10^{-3} M^{0,738}$$

Nous avons fait figurer sur le diagramme ($\log [\eta]$, $\log M$) les points représentatifs des mesures de UBERREITER (après conversion de $[\eta]_D$ en $[\eta]_T$). La concordance avec nos mesures est bonne dans le domaine des poids moléculaires 2 000 à 4 000 : nos mesures ébulliométriques fournissent donc des résultats en accord avec les mesures cryoscopiques de Ueberreiter. Dans le domaine des masses moléculaires plus élevées, les masses moléculaires osmotiques de nos fractions sont à viscosité intrinsèque égale, systématiquement un peu plus élevées que celles des fractions obtenues par Ueberreiter, ce qui est normal si l'on admet qu'elles sont moins polydispersées.

La relation (1) est valable pour les fractions que nous baptiserons « normales » et dans lesquelles le nombre des ramifications à longue chaîne est inférieur à la limite correspondant à la rupture de pente des courbes ($\log [\eta]$, $\log M$) de la figure 8, c'est-à-dire environ à 1,5 ramification à longue chaîne par molécule. Un certain nombre d'autres fractions, obtenues, soit à partir de fractions de tête, soit comme sous-fractions de tête, s'écartent notablement et systématiquement de cette relation : leurs masses moléculaires sont plus fortes, à viscosité intrinsèque égale, que celles des fractions normales. Les résultats relatifs à ces fractions « anormales » sont groupés dans le tableau VIII.

Il paraît évident que ces fractions « anormales » sont constituées de molécules beaucoup plus ramifiées que les précédentes et qu'on y retrouve notamment les très grosses molécules à nombreuses ramifications à longue chaîne dont l'existence est prévue par la théorie et qui constituent la fraction microgel du polymère. Dans le cas où le fractionnement s'opère en plusieurs tours, par subdivision répétée de fractions, on ne trouve pas de relation définie entre $[\eta]$ et M_n dans ces fractions : même lorsqu'elles sont tirées d'un même polyéthylène originel, les points représentatifs se plaçant sur un éventail de courbes plutôt que sur une courbe unique. On remarque en particulier, qu'on ne vérifie pas du tout la prévision théorique de la figure 8 suivant laquelle les fractions « anormales » tirées d'un même polyéthylène auraient une viscosité intrinsèque sensiblement constante.

Il semble que ces fractions soient un mélange hétérogène de molécules de masses moléculaires et de taux de ramification très variés, c'est-à-dire que la précipitation fractionnée de ce genre de molécules paraît peu sélective. Il paraît probable, en somme, que ces fractions contiennent à la fois des molécules relativement peu ramifiées et du microgel en proportion variable, mais souvent notable. On constate enfin que, même pour des valeurs de M_n/M' assez proches de 1 (1,1 à 1,6), le rapport x/P_n du degré de polymérisation de ces fractions au degré de polymérisation moyen en nombre du polyéthylène d'où elles ont été tirées est beaucoup plus élevé que la valeur 1 à 2 correspondant à la rupture de pente de

TABLEAU VIII

lations viscosité intrinsèque-masse moléculaire pour les fractions « anormales »

POLYÉTHYLÈNE ORIGINAL	SOUS- FRAC- TION	$[\eta]_f$	TEMPÉ- RATURE de la MESURE osmotique	MEMBRANE	M_n $\times 10^{-3}$	$M_n'^{(1)}$ $\times 10^{-3}$	M_n/M_n'	$\eta/P_n^{(2)}$
Alkathènes :								
Grade 70..	9-A	1,10	80 °C	Gel de cellophane	168	76	2,20	11
Grade 20..	T2-B	1,77	90 °C		313	160	1,95	18,4
Grade 7...	2-A	1,94	80 °C		670	186	3,60	29,5
Grade 7...	2-B	1,33	85 °C		163	102	1,60	7,2
Grade 2...	A-5-B	2,18	85 °C		700	220	3,20	22,9
Grade 2...	A-7-B	1,46	80 °C		187	118	1,58	6,1
LDN.J.	1-B	2,04	80 °C	Ultracellafilter fin.	400	200	2,00	18,6

⁽¹⁾ M_n' , masse moléculaire moyenne d'une fraction « normale » de même viscosité intrinsèque (calculée par la relation [1]).

⁽²⁾ Rapport du degré de polymérisation moyen en nombre de la fraction au degré de polymérisation moyen en nombre du polyéthylène d'où elle a été tirée.

arbes de la figure 8. Cela provient sans doute de l'« effet de volume » des segments de la molécule dont il n'a pas été tenu compte dans le calcul et dont l'importance croît avec le nombre des ramifications à longue chaîne.

Les écarts des points expérimentaux par rapport à la droite moyenne de la figure 17 permettent d'évaluer l'erreur accidentelle dans nos mesures osmotiques, viscosimétriques et viscosimétriques. Ces écarts proviennent du degré variable de polydispersité des fractions, de leur hétérogénéité structurale (ramifications chimiques (oxydation accidentelle) et enfin de l'imprécision propre des mesures notiques. Dans le cas actuel, cette imprécision provient principalement de l'incertitude sur la correction provenant du développement de l'oxydation dans le solvant (pression osmotique parasite du solvant). Il importait de vérifier si cette correction n'apportait pas d'erreur systématique dans nos mesures, notamment dans le domaine des masses moléculaires élevées où son influence est beaucoup plus sensible. Nous avons effectué dans ce but une double vérification : nous avons utilisé, pour quelques mesures, des membranes « Ultracellafilter fin » sur lesquelles la correction est deux à trois fois plus faible qu'avec des membranes en gel de cellophane (0,6 mm à 0,8 mm contre 1,5 mm à 1,8 mm). On peut voir sur le tableau VI et la figure 17 que ce changement de membranes ne provoque aucun écart systématique dans les résultats. D'autre part, avec des membranes en gel de cellophane, nous avons mesuré les masses moléculaires de trois fractions de polystyrène en solution dans le xylène, d'une part à la température de 30 °C où la pression osmotique parasite du solvant est nulle, d'autre part à la température de 80 °C en utilisant à cette dernière température les mêmes concen-

trations de solutions, et bien entendu les mêmes corrections de pression osmotique parasite que pour les fractions de polyéthylène. Les résultats sont les suivants :

FRACTION	MASSE MOLÉCULAIRE OSMOTIQUE MESURÉE		VISCOSITÉ INTRINSÈQUE (Toluène à 25 °C)
	à 30 °C	à 80 °C	
C 4	130 000	125 000	0,58 dl/g
D 2	145 000	123 000	0,55 dl/g
C 2	280 000	235 000	1,15 dl/g

Il semble que les masses moléculaires mesurées à 80 °C sont légèrement sous-estimées. L'écart, toutefois, ne paraît pas dépasser 20 p. 100 dans le domaine de masses moléculaires couvert par la relation (1), c'est-à-dire qu'il est à peine supérieur à l'erreur accidentelle des mesures.

Fractionnements et courbes de distribution⁽¹⁾ *des fractions.* — Nous avons fractionné douze échantillons de polyéthylènes commerciaux⁽²⁾, provenant de quatre sources différentes, par la méthode de précipitation fractionnée à un seul tour. Les masses moléculaires des fractions ont été calculées par la relation (1) à partir de leurs viscosités intrinsèques dans la tétraline à 80 °C, c'est-à-dire que nous avons délibérément négligé les écarts systématiques importants qui affectent les fractions de tête à haut poids moléculaire et à nombreuses ramifications. Nous avons pour cela deux raisons :

a. La complexité de la relation $[\eta]$, M pour ces fractions ne permet pas de tenir compte aisément de ces écarts.

b. De toutes manières, la prise en compte de la masse moléculaire moyenne et du nombre réelle de ces fractions n'apporterait à la courbe de distribution qu'une correction assez peu importante et considérablement sous-estimée. Si ces fractions sont un mélange de microgel et de molécules ne comportant que peu de ramifications à longue chaîne, elles sont alors hétérogènes dans leur structure et très peu dispersées quant à leurs masses moléculaires. La relation $[\eta]$, M_n n'a pas, dans ce cas, de signification définie et la connaissance de ces deux grandeurs est insuffisante pour les caractériser.

La convention ainsi adoptée pour le calcul des masses moléculaires des fractions revient à supposer que les très grosses molécules comportant de nombreuses ramifications à longue chaîne sont remplacées dans la distribution des masses moléculaires par des molécules de même viscosité intrinsèque, mais de masse moléculaire beaucoup plus faible satisfaisant à la relation (1). Traduisant cela en termes simples et approximatifs, nous pouvons dire que nous obtenons ainsi

(1) Conformément à la terminologie du calcul des probabilités, nous appellerons courbe de distribution la courbe intégrale de répartition des masses moléculaires, et courbe de fréquence la courbe dérivée.

(2) Ces échantillons sont de fabrication déjà ancienne (1949 ou 1950).

tribution des molécules, microgel exclu. Nos données expérimentales sont suffisantes pour nous permettre d'évaluer avec précision le pourcentage en poids des fractions « anormales » dans les polymères étudiés. Une estimation de l'ordre 10 p. 100 à 15 p. 100 paraît raisonnable (sauf dans le cas des Lupolen). Comme les fractions « anormales » ne comportent elles-mêmes qu'une certaine proportion de microgel, il semble que le pourcentage de ce dernier dans le polymère total dépasse pas quelques pour cent, ce qui situe l'importance de l'erreur commise.

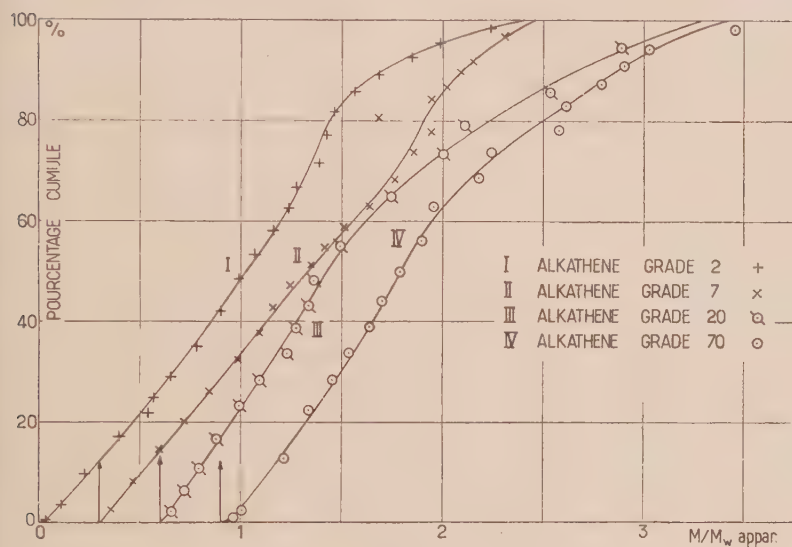


FIG. 18

Les courbes de la distribution apparente des masses moléculaires pour les Alkathènes telles qu'elles résultent d'un fractionnement à un seul tour de précipitation. Les abscisses sont rapportées à la masse moléculaire moyenne en poids apparente prise pour unité. Les différentes courbes sont décalées parallèlement à l'axe des abscisses pour rendre la figure plus lisible.

Les résultats des fractionnements sont consignés dans les tableaux IX à XII. Les courbes de distribution apparentes des masses moléculaires, construites par le procédé de SCHUTZ, sont représentées sur les figures 18 à 20. Pour permettre une comparaison plus aisée de la dispersion relative de la distribution dans les différents échantillons, nous avons porté en abscisse, non la masse moléculaire, mais le rapport $\frac{M}{M_{w \text{ app.}}}$, $M_{w \text{ app.}}$ étant la masse moléculaire moyenne en poids apparente de l'échantillon, calculée comme moyenne des masses moléculaires des fractions supposées monodispersées. En outre, pour rendre les figures plus lisibles, les courbes de distribution ont été décalées les unes par rapport aux autres avant l'axe des abscisses. Les courbes relatives aux Lupolen s'interrompent pour un pourcentage cumulé de 80 à 85 p. 100 car les fractions de tête s'agglomèrent lors de leur séparation, en un gel insoluble sur lequel aucune mesure n'est possible. L'examen des figures 18 et 19 montre que les courbes de distribution des polyéthylènes de même provenance sont grossièrement parallèles, c'est-à-dire que la dispersion relative des masses moléculaires est indépendante de la masse moléculaire

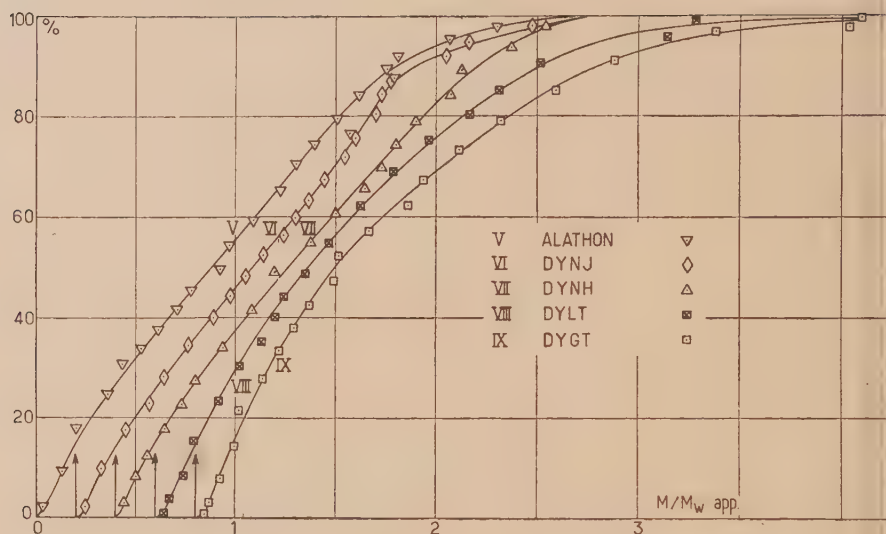


FIG. 19

Courbes de la distribution apparente des masses moléculaires des Polyéthylènes « Bakélite » et l'Alathon, telles qu'elles résultent d'un fractionnement à un seul tour de précipitation. Mêmes remarques que pour la figure 18.

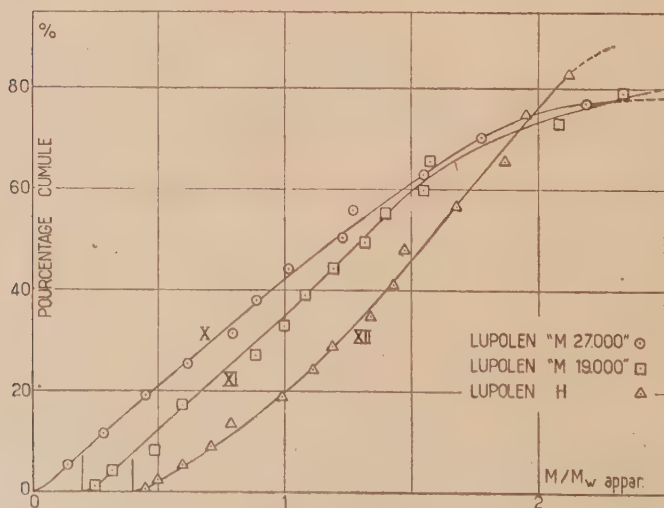


FIG. 20

Courbes de la distribution apparente des masses moléculaires des Lupolen telles qu'elles résultent d'un fractionnement à un seul tour de précipitation. Mêmes remarques que pour la figure 1.

oyenne. La comparaison de ces deux figures montre en outre que les courbes de distribution de l'Alathon et des polyéthylènes « Bakélite » sont légèrement plus étalées que celles des Alkathènes. Remarquons enfin que les Lupolen sont préparés par le procédé III de polymérisation dans lequel le seuil de microgélification est passé quel que soit le taux de conversion. Il est intéressant de constater que dans les polyéthylènes, la fraction microgel est suffisamment importante pour se séparer d'une manière massive du reste du polymère. La différence de comportement entre les Lupolen et les autres polyéthylènes est significative. Elle suggère que ces derniers, qui ne sont pas préparés à des taux de conversion sensiblement plus bas, doivent être fabriqués par un procédé différent du procédé III et conduisant à des distributions de masses moléculaires moins étalées⁽¹⁾.

TABLEAU IX

Fractionnement simple de l'Alkathène grade 2

FRAC- TION	$[\eta]_r$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_r$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,86	172	2,39	98,8	12..	1,17	84	4,74	53,2
2..	1,75	154	3,69	95,7	13..	1,12	78	5,31	4,82
3..	1,67	145	2,40	92,7	14..	1,05	70	7,20	42,0
4..	1,57	132	4,29	89,3	15..	0,97	62	6,80	35,0
5..	1,51	124	3,03	85,7	16..	0,87	52,5	4,82	29,1
6..	1,44	116	4,43	81,9	17..	0,79	45	3,50	2,50
7..	1,41	112	4,92	77,3	18..	0,77	43	4,01	21,8
8..	1,39	110	6,00	71,8	19..	0,64	32	6,55	16,9
9..	1,32	102	4,08	66,8	20..	0,45	18,5	7,75	9,8
10..	1,29	96	4,45	62,5	21..	0,28	8,7	4,63	3,6
11..	1,24	91	4,67	57,9	22..	0,14	2,9	1,29	0,6

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement	99 p. 100
Viscosité intrinsèque du polymère originel	1,09
Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions	1,08

⁽¹⁾ HOPFF (18) a décelé dans certains Lupolen une réticulation par des molécules d'oxygène. L'analyse spectrographique infrarouge des échantillons de Lupolen étudiés ici n'y révèle pas une telle réticulation, leur viscosité intrinsèque est en fait supérieure à celle des autres polyéthylènes.

TABLEAU X

Fractionnement répété de l'Alkathène grade 2

FRACTION	SOUS-FRACTION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POURCEN- TAGE de la SOUS-FRACTION	POURCEN- TAGE CUMULÉ
A	1.....	insoluble		1,30	99,35
	2.....	2,18	220	4,21	96,6
	3.....	2,04	200	2,56	93,2
	4.....	1,89	178	2,84	90,5
	5.....	1,78	161	3,76	87,2
	6.....	1,63	140	9,73	80,5
	7.....	1,40	110	8,60	71,3
	8.....	1,25	92	5,89	64,1
	9.....	1,10	76	3,68	59,3
	10.....	0,95	60	4,02	55,4
	11.....	0,635	30,4	6,96	50,0
	12.....	0,36	12,8	2,81	45,1
B	1.....	1,62	138	1,88	42,7
	2.....	1,28	96	1,15	41,2
	3.....	1,07	72	2,39	39,5
	4.....	0,71	37,5	1,42	37,6
	5.....	0,27	8,2	0,22	36,7
C	1.....	1,032	68	10,00	31,6
	2.....	0,72	38	3,83	24,7
	3.....	0,24	6,8	1,15	22,2
D	1.....	0,71	37,5	6,82	18,2
	2.....	0,61	30	3,61	13,0
	3.....	0,34	11,8	11,16	5,6

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement 98 p. 100
 Viscosité intrinsèque du polymère originel 1,09
 Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions 1,08
 (Abstraction faite de la petite fraction insoluble.)

TABLEAU XI

Fractionnement simple de l'Alkathène grade 7

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,58	134	6,45	96,8	12..	1,09	75	3,38	54,8
2..	1,50	123	3,23	91,9	13..	1,04	69	3,41	51,4
3..	1,475	120	2,17	89,8	14..	0,98	63	4,60	47,4
4..	1,435	116	8,14	87,1	15..	0,93	58	4,82	42,7
5..	1,40	110	3,26	84,4	16..	8,5	50	5,07	37,8
6..	1,26	93	2,40	81,5	17..	8,1	37	5,28	32,6
7..	1,40	110	4,89	77,9	18..	0,70	37	7,07	26,4
8..	1,35	104	2,85	74,0	19..	0,60	29,2	5,17	20,3
9..	1,305	99	7,66	68,8	20..	0,48	20,4	6,50	14,5
10..	1,23	90	4,09	62,9	21..	0,335	11,2	6,20	8,1
11..	1,155	82	4,33	58,7	22..	0,18	4,3	5,00	2,5

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement 98,8 p. 100

Viscosité intrinsèque du polymère originel 0,97

Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions 0,986

TABLEAU XII

Fractionnement simple de l'Alkathène grade 20

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,54	128	10,64	9,47	9..	0,73	40	4,60	3,87
2..	1,405	110	7,31	85,7	10..	0,694	37	5,69	33,6
3..	1,205	87	6,21	78,9	11..	0,596	28,8	4,48	28,5
4..	1,15	81	5,36	73,1	12..	5,08	22,4	6,07	23,2
5..	1,01	66	11,10	64,9	13..	0,416	16,2	7,24	16,6
6..	0,87	52	8,45	55,1	14..	0,334	11,5	4,46	10,7
7..	0,78	44	5,28	48,3	15..	5,244	7	4,29	6,4
8..	0,76	42	4,59	43,3	16..	0,150	3,2	4,22	2,1

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement 96,5 p. 100

Viscosité intrinsèque du polymère originel 0,88

Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions 0,864

TABLEAU XIII

Fractionnement en triangle de l'Alkathène grade 20

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
T 1..	1,97	186	13,45	93,3	T 5..	0,524	23,6	17,65	32,0
T 2..	1,42	125	10,45	81,3	T 6..	0,384	14,4	14,0	14,3
T 3..	1,00	65	15,35	68,4	T 7..	0,208	5,4	7,25	5,5
T 4..	0,76	42	19,90	50,8	T 8..	0,134	2,65	1,87	0,94

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 95,1 p. 100
 Viscosité intrinsèque du polymère originel..... 0,88
 Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions..... 0,881

TABLEAU XIV

Fractionnement simple de l'Alkathène grade 70

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,45	117	3,28	98,3	11..	0,73	40	5,75	49,8
2..	1,30	98	3,86	94,8	12..	0,70	37	5,57	44,2
3..	1,25	42	3,71	91,0	13..	0,664	34	5,02	38,9
4..	1,21	88	3,37	87,4	14..	0,615	29,5	5,29	33,7
5..	1,13	79	5,29	83,1	15..	0,570	27,2	5,68	28,2
6..	1,12	78	4,58	78,2	16..	0,475	20,2	6,10	22,3
7..	0,97	62	5,07	83,3	17..	0,400	15,3	12,90	12,8
8..	0,94	59	4,53	68,5	18..	0,200	5,1	4,52	4,1
9..	0,84	49	6,58	63,0	19..	0,120	2,25	1,86	0,93
10..	0,81	46	6,96	56,2	—	—	—	—	—

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 98,1 p. 100
 Viscosité intrinsèque du polymère originel..... 0,75
 Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions..... 0,771

TABLEAU XV
Fractionnement simple du Polythène DYNJ

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,94	123	3,79	98,1	13..	1,18	85	3,56	56,4
2..	1,76	158	3,10	94,7	14..	1,11	77	4,38	52,4
3..	1,70	150	2,44	91,9	15..	1,05	70	3,96	48,3
4..	1,59	135	2,44	89,5	16..	0,98	64	3,97	44,3
5..	1,54	128	1,91	87,4	17..	0,92	57	4,68	40,0
6..	15,2	126	4,02	84,4	18..	0,83	88	6,53	34,4
7..	1,49	122	4,11	80,3	19..	0,71	37,5	5,65	28,3
8..	1,43	114	4,23	75,8	20..	0,625	31,2	5,21	22,9
9..	1,39	109	4,58	71,8	21..	0,490	21,2	5,23	17,6
10..	1,33	102	4,19	67,4	22..	0,320	10,7	10,72	9,6
11..	1,27	95	3,76	63,4	23..	0,165	3,75	4,26	2,13
12..	1,23	90	3,30	59,8	—	—	—	—	—

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 98,2 p. 100
 Viscosité intrinsèque du polymère originel..... 1,03
 Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions..... 1,034

TABLEAU XVI
Fractionnement simple du Polythène DYNH

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,70	150	4,17	97,9	11..	0,92	56	7,36	49,1
2..	1,58	134	4,11	93,8	12..	0,83	48	7,83	41,5
3..	1,48	120	4,81	89,3	13..	0,72	38	6,91	34,1
4..	1,45	117	5,33	84,2	14..	0,600	29,2	6,01	27,6
5..	1,36	105	5,09	79,0	15..	0,535	24	3,90	27,7
6..	1,30	98	3,98	74,5	16..	0,450	18,4	6,21	17,5
7..	1,26	94	5,32	69,8	17..	0,330	11,2	4,39	12,3
8..	1,21	88	8,07	65,6	18..	0,260	7,7	4,15	8,0
9..	1,12	78	6,84	60,7	19..	0,155	3,4	5,96	3,0
10..	1,05	70	5,50	55,0	—	—	—	—	—

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 98,8 p. 100
 Viscosité intrinsèque du polymère originel..... 0,90
 Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions..... 0,935

TABLEAU XVII

Fractionnement simple du Polythène DYLT

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_p \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_p \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,19	85	2,15	98,9	11..	0,504	22	4,04	4,44
2..	1,15	81	4,57	95,6	12..	0,466	19,4	4,57	40,1
3..	0,96	61	5,27	90,7	13..	0,428	17,2	4,50	3,00
4..	0,90	55	5,82	85,1	14..	0,380	14,1	6,00	30,3
5..	0,85	50	3,84	80,3	15..	0,320	10,7	7,80	23,4
6..	0,78	44	6,00	75,4	16..	0,240	6,8	8,22	15,4
7..	0,72	38,8	6,57	69,1	17..	0,194	4,85	5,86	8,3
8..	0,656	33,5	7,22	62,2	18..	0,128	2,5	3,62	3,6
9..	0,590	28,4	7,45	54,8	19..	0,092	1,5	1,80	0,9
10..	0,542	24,8	4,71	48,8	—	—	—	—	—

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 98,0 p. 100

Viscosité intrinsèque du polymère originel..... 0,555

Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions..... 0,571

TABLEAU XVIII

Fractionnement simple du Polythène DYGT

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_p \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_p \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	0,89	54	1,27	99,4	12..	0,344	12	5,05	47,3
2..	0,88	53	2,13	97,7	13..	0,311	10,2	5,04	42,3
3..	0,81	46,5	2,82	96,9	14..	0,281	8,7	3,58	38,0
4..	0,664	34	5,30	91,1	15..	0,255	7,5	5,65	33,3
5..	0,620	30,6	6,66	85,2	16..	0,227	6,2	5,65	27,7
6..	0,560	26	5,50	79,1	17..	0,196	4,9	6,91	21,4
7..	0,514	22,8	5,90	73,4	18..	0,161	3,6	7,26	14,3
8..	0,472	19,6	5,72	67,6	19..	0,120	2,25	5,98	7,7
9..	0,450	18,4	4,56	62,4	20..	0,086	1,35	3,14	3,
10..	0,401	15,4	5,53	57,4	21..	0,061	0,95	1,57	0,78
11..	0,380	14,1	4,76	52,2	—	—	—	—	—

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 96,5 p. 100

Viscosité intrinsèque du polymère originel..... 0,345

Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions..... 0,365

TABLEAU XIX
Fractionnement simple de l'Alathon

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	1,32 ⁽¹⁾	—	1,08	99,5	13..	1,20	87	4,97	59,4
2..	1,92	182	3,05	97,9	14..	1,11	77	4,89	54,4
3..	1,79	162	3,19	45,3	15..	1,09	74	4,70	49,6
4..	1,65	142	3,17	9,21	16..	0,97	62	3,70	4,54
5..	1,63	140	1,81	89,6	17..	0,92	57	3,27	4,14
6..	1,61	137	2,11	87,6	18..	0,84	49,5	3,38	3,76
7..	1,54	128	4,74	84,2	19..	0,77	43	4,48	3,37
8..	1,47	119	4,24	79,8	20..	0,68	35,5	3,10	30,7
9..	1,51	124	2,34	7,65	21..	0,61	30	7,04	24,8
10..	14,0	110	2,21	74,3	22..	0,424	16,9	7,02	17,8
11..	1,35	104	4,73	70,8	23..	0,324	11	10,12	9,2
12..	1,29	97	6,60	6,51	24..	0,160	3,22	4,16	2,1

⁽¹⁾ Résultat aberrant par suite d'un mélange probable de la solution avec le conservat pendant le transvasement de ce dernier.

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 99 p. 100
Viscosité intrinsèque du polymère originel..... 1,01
Moyenne pondérale des viscosités intrinsèques des fractions..... 1,013

TABLEAU XX
Fractionnement simple du Lupolen H

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	gel	—	7,48	96,3	10..	0,68	45,5	7,02	34,8
2..	—	—	5,14	50,0	11..	0,61	30	4,76	29,0
3..	—	—	1,61	86,6	12..	0,57	26,8	46,9	24,2
4..	1,00	65	6,29	82,6	13..	0,51	22,6	6,11	18,8
5..	0,93	58	9,62	7,47	14..	0,415	16,2	4,61	13,5
6..	0,90	55	9,04	65,3	15..	0,340	11,8	4,28	9,0
7..	0,82	47,5	8,72	56,5	16..	0,255	8,5	3,30	5,2
8..	0,74	40,5	8,45	47,9	17..	0,160	3,55	2,47	2,3
9..	0,72	38,8	5,30	41,0	18..	0,105	—	1,10	0,55

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement..... 99,3 p. 100
Mesure de la viscosité intrinsèque du polymère originel impossible par suite du colmatage du filtre du viscosimètre par le microgel contenu dans le produit.

TABLEAU XXI

Fractionnement simple du Lupolen « 27 000 »

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	gel	—	5,09	97,5	10..	0,750	4,15	6,50	44,2
2..	—	—	2,50	94,7	11..	0,690	36,1	6,46	37,8
3..	—	—	6,73	89,0	12..	0,635	3,16	6,35	31,3
4..	—	—	5,63	82,9	13..	0,550	25,4	5,50	25,4
5..	1,23	90	6,16	77,0	14..	0,750	18,4	7,42	19,0
6..	1,08	73	7,74	70,0	15..	0,340	11,8	7,46	11,0
7..	0,985	63,5	7,14	62,6	16..	0,220	5,9	4,80	5,4
8..	0,865	52	6,16	55,9	17..	0,130	2,6	2,97	1,5
9..	0,855	51	5,38	50,1	—	—	—	—	—

Pourcentage du polymère originel récupéré après fractionnement. 99,5 p. 100
 Viscosité intrinsèque du polymère originel non mesurée (microgel trop abondant).

TABLEAU XXII

Fractionnement simple du Lupolen « 19 000 »

FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ	FRAC- TION	$[\eta]_T$ (dl/g)	$M_v \times 10^{-3}$	POUR- CENTAGE EN POIDS de la fraction	POUR- CENTAGE CUMULÉ
1..	gel	—	8,79	96,6	10..	0,71	38	5,26	44,3
2..	—	—	2,68	8,99	11..	0,66	33,8	5,77	38,8
3..	—	—	6,68	85,2	12..	0,62	30,6	5,98	32,9
4..	1,16	82	5,64	79,0	13..	0,562	26,4	5,84	27,0
5..	1,02	72,5	6,71	72,8	14..	0,400	1,53	13,79	17,2
6..	0,87	52,5	7,84	65,6	15..	0,335	11,5	3,98	8,3
7..	0,86	51,5	3,65	5,98	16..	0,19	4,7	4,45	4,1
8..	0,79	45	5,83	55,1	17..	0,11	2,0	1,84	0,92
9..	0,76	42	5,19	49,6	—	—	—	—	—

Pourcentage du polymère récupéré après fractionnement. 98,8 p. 100
 Viscosité intrinsèque du polymère originel non mesurée (microgel trop abondant).

Nous avons cherché à comparer l'efficacité du fractionnement obtenu par un tour de précipitation fractionnée à celle des fractionnements d'UBERREITER par cristallisation et filtration. Cette comparaison ne peut être effectuée d'une manière rigoureuse puisqu'elle ne porte pas sur les mêmes produits. Elle est cependant significative. Pour des polyéthylènes ayant une viscosité intrinsèque moyenne $(\eta)_T = 0,8$ à $1,0$, les premiers 30 p. 100 de polymère précipité ont dans les fractionnements une viscosité intrinsèque moyenne qui est environ 1,5 à 1,6 fois la viscosité intrinsèque moyenne du polymère initial, contre 1,1 à 1,2 fois dans les fractionnements d'Uberreiter. Pour les polyéthylènes ayant une viscosité intrinsèque moyenne de 0,2 à 0,4, ces rapports sont respectivement 1,80 à 1,75 dans les deux cas. Si l'on rapproche cette constatation des résultats de la comparaison effectuée précédemment sur les relations viscosité intrinsèque masse moléculaire des fractions, on en déduit que le fractionnement par coacervation paraît avoir une efficacité supérieure au fractionnement par cristallisation dans le domaine des masses moléculaires élevées et une efficacité équivalente dans le domaine des faibles masses moléculaires.

Par rapport au procédé d'extractions fractionnées répétées dans le toluène utilisé par DESREUX, le procédé actuel est incontestablement plus efficace du fait de la disparition de l'anomalie de fractionnement. C'est ainsi qu'à partir d'un échantillon d'alkathène grade 20 nous n'avons pu, par le procédé de DESREUX, extraire de fractions, si petites soient-elles, de viscosité intrinsèque supérieure à 1,20 ou 1,25 dl/g) alors que la première fraction précipitée par coacervation a une viscosité intrinsèque de 1,5 à 1,6 dl/g pour un pourcentage de polymère précipité d'environ 10 p. 100. Nous n'avons pas pu procéder à une comparaison précise et détaillée de nos résultats avec ceux de SOCCI et LANZAVECCHIA (extraction fractionnée par l'acétone) parce que ces auteurs n'ont publié qu'un résumé succinct de leur travail.

Il est évident, d'autre part, que du fait de l'étalement de la distribution des masses moléculaires dans les fractions obtenues par une simple précipitation, les courbes de distribution des figures 18 à 20 sont infidèles. On peut se rendre compte de l'erreur commise en comparant les résultats obtenus par précipitation simple d'une part et par précipitations répétées d'autre part. Nous en donnerons deux exemples :

a. Un échantillon d'Alkathène grade 2 a été divisé en 4 fractions par un premier tour de précipitation et chacune de ces 4 fractions subdivisée à son tour en un certain nombre de sous-fractions par un second tour de précipitation (tableau X). Nous avons tracé les courbes de distribution de chacune des 4 fractions par la méthode de SCHULZ (courbes IIa à IId de la fig. 21) puis nous les avons additionnées pour reconstituer la courbe de distribution du polymère initial (courbe II). Nous avons reporté sur la même figure la courbe de distribution (courbe I) obtenue par une précipitation simple (un seul tour de fractionnement).

b. Un échantillon d'alkathène grade 20 a été divisé en 7 fractions par le procédé de fractionnement en triangle suivant un schéma analogue à celui de la figure 11 qui exige 21 opérations de précipitation fractionnée) plus une huitième fraction constituée par le polymère soluble à la température ordinaire (tableau XIII). La courbe de distribution ainsi obtenue est représentée sur la figure 22 (courbe b) à côté de celle obtenue par fractionnement simple (courbe a).

On voit sur ces deux exemples que les courbes de distribution des masses moléculaires obtenues par fractionnements répétés ont qualitativement la forme prévue

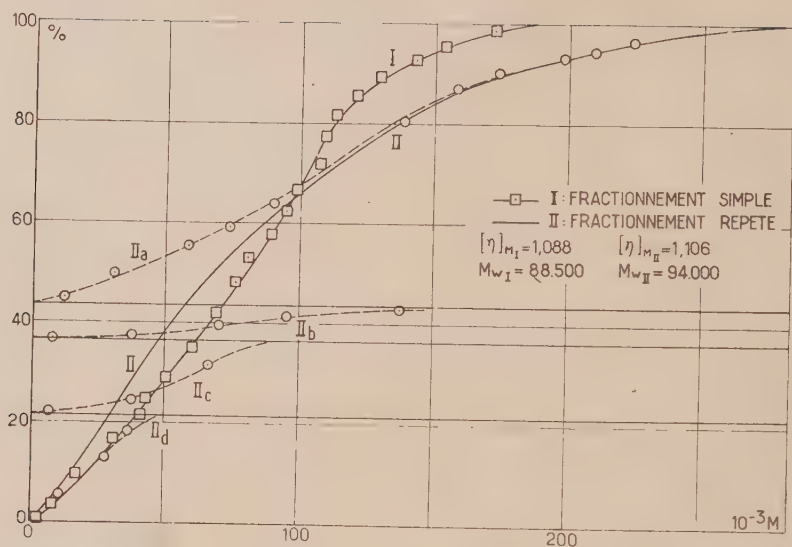


FIG. 21

Comparaison des courbes de distribution des masses moléculaires de l'Alkathène grade 2 obtenues par fractionnement simple (courbe I) et par fractionnement répété (courbe II). Les courbes IIa à IId sont les courbes de distribution partielles relatives aux fractions A à D.

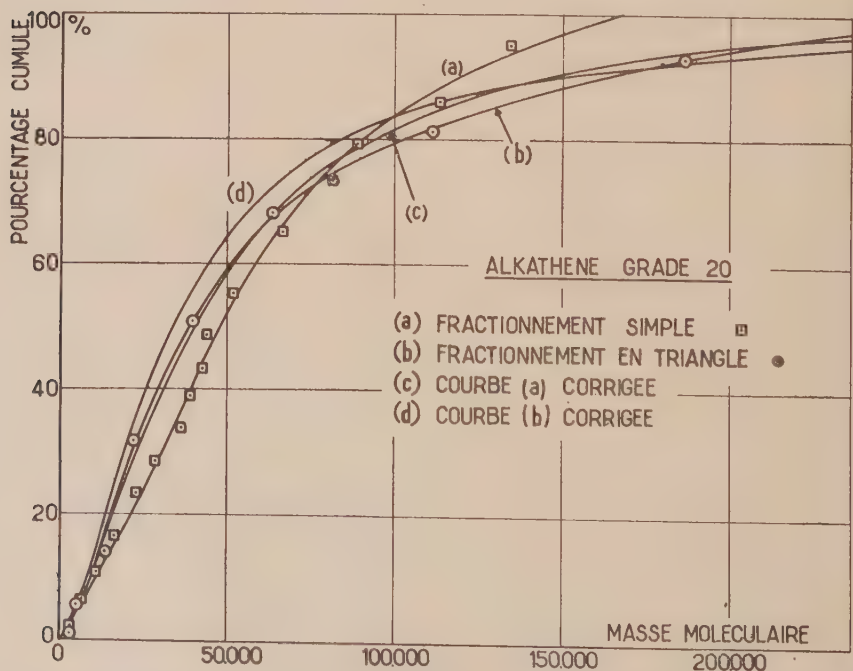


FIG. 22

Comparaison des courbes de distribution des masses moléculaires de l'Alkathène grade 20 obtenues par fractionnement simple (courbe a), par fractionnement en triangle (courbe b). Les courbes (c) et (d) sont les courbes rectifiées par le calcul pour tenir compte de la polydispersité des fractions et obtenues respectivement à partir des courbes (a) et (b).

ar les théories de la polymérisation : point d'inflexion de la courbe de distribution et par conséquent maximum de la courbe de fréquence dans la zone des bas poids moléculaires — forte dissymétrie positive de la courbe de fréquence. Au contraire les courbes de distribution apparentes obtenues par fractionnement simple conduisent à des courbes de fréquence apparentes à dissymétrie négative dont la forme est incompatible avec les résultats théoriques. Il est donc indispensable de les corriger.

CORRECTION DES COURBES DE DISTRIBUTION OBTENUES PAR FRACTIONNEMENT SIMPLE

Nous avons utilisé dans ce but un procédé purement empirique. Un petit nombre de fractions provenant de chacun des échantillons analysés, en moyenne trois par échantillon, ont été subdivisées par le procédé de fractionnement en triangle écrit plus haut, en un certain nombre de sous-fractions, quatre en général. On a mesuré les viscosités intrinsèques de toutes les sous-fractions ainsi obtenues et les masses moléculaires osmotiques ou ébulliométriques d'une cinquantaine d'entre elles, ce qui a permis l'établissement de la relation (1). En considérant comme mono-dispersée chacune des sous-fractions obtenues, nous avons pu tracer, par la méthode de SCHULZ, les courbes de distribution des masses moléculaires dans chacune des fractions analysées et calculer pour chacune d'elles M_w/M_n et M_w/M_v , en appelant M_w la moyenne en poids, M_v la moyenne viscosimétrique et M_n la moyenne en nombre des masses moléculaires (tableau XXIII). Nous avons ensuite porté les valeurs ainsi calculées pour ces deux rapports en fonction du pourcentage total dans le polymère originel des fractions de masse moléculaire inférieure à celle de la fraction analysée (fig. 23). Les points relatifs M_w/M_n se groupent à peu près sur quatre courbes, l'une relative aux fractions obtenues par plusieurs tours de fractionnement (Alkathènes grade 2 et grade 20), les trois autres aux fractions obtenues par un seul tour de fractionnement. Les points relatifs à M_w/M_v se groupent à peu près sur deux courbes relatives respectivement aux fractions obtenues par plusieurs tours et par un seul tour de fractionnement. Ces courbes nous ont permis de déterminer approximativement, par interpolation, les valeurs de M_w et M_n à partir de la valeur connue de M_v pour les fractions non analysées, puis de reconstituer à l'aide de ces paramètres les courbes de fréquence de leurs masses moléculaires, et, par addition, la courbe de fréquence de l'échantillon originel de polymère. Cela supposait évidemment que nous choissions une forme type de courbe de fréquence dépendant de trois paramètres : le pourcentage en masse de la fraction dans le polymère initial, M_w et M_n . Nous avons arbitrairement choisi la forme la plus simple qui se puisse concevoir : le triangle. D'une manière plus précise, et pour les raisons expliquées en annexe II au présent chapitre, nous avons adopté, pour les fractions dans lesquelles M_w/M_n est supérieur à 1,38, un triangle scalène dont la base repose sur l'axe des masses moléculaires et dont l'un des sommets coïncide avec l'origine des coordonnées, et pour les fractions dans lesquelles M_w/M_n est inférieur à 1,38 un triangle isocèle dont la base repose également sur l'axe des masses moléculaires mais décalé latéralement par rapport à l'origine. Cette représentation est schématique et très arbitraire se justifie en fait parce qu'elle rend compte d'une manière relativement fidèle et satisfaisante de la forme des courbes de distribution réellement observée pour les fractions analysées. C'est ce qu'illustre la figure 24 relative à un groupe de 6 fractions représentatives de l'ensemble des

TABLEAU XXIII

Moyennes diverses de la masse moléculaire d'un certain nombre de fractions calculées d'après leurs courbes de distribution obtenues par fractionnement en triangle.

POLYÉTHYLÈNE ORIGINAL	FRACTION	M_n	M_v	M_w	M_w/M_v	M_w/M_n
Alkathène, grade 2..	A-2	108 000	236 000	254 000	1,08	2,35
	A-7	81 000	100 000	102 500	1,025	1,26
	A-11	26 500	30 300	30 800	1,018	1,16
Alkathène, grade 7..	1	52 600	124 000	146 500	1,18	2,78
	2	53 600	113 000	125 000	1,11	2,30
	3	53 400	127 000	145 000	1,14	2,72
	18	27 700	32 800	33 500	1,02	1,21
	20	16 900	19 800	20 000	1,01	1,18
Alkathène, grade 20..	T-2	70 800	115 000	118 000	1,03	1,66
	T-4	33 300	38 500	39 200	1,02	1,17
	T-6	10 300	12 700	12 800	1,00	1,24
	2	48 100	107 500	123 500	1,15	2,56
Alkathène, grade 70..	1	31 700	99 000	115 500	1,17	3,64
	9	31 600	47 500	50 400	1,06	1,59
	17	9 540	12 500	12 800	1,025	1,54
DYNJ.....	2	45 300	101 000	117 500	1,16	2,60
	6	50 600	112 000	121 000	1,08	2,38
	22	11 300	12 700	12 800	1,00	1,13
DYNH.....	4	38 100	105 000	118 000	1,12	3,10
	9	39 000	65 900	71 000	1,08	1,82
	13	27 500	37 400	38 800	1,04	1,41
DYLT.....	2	27 600	77 000	85 000	1,10	3,05
	16	5 930	6 730	6 900	1,025	1,16
DYGT.....	4	13 400	33 400	37 900	1,135	2,82
	13	7 000	8 800	9 430	1,07	1,34
	19	1 550	1 670	1 760	1,05	1,13
Alathon.....	4	50 000	132 000	146 000	1,11	2,92
	21	20 500	24 600	25 300	1,025	1,23

actions étudiées : 2 fractions de haut poids moléculaire, 2 de poids moléculaire moyen, 2 de bas poids moléculaire, 3 de ces fractions proviennent d'Alkathènes et les 3 autres de polyéthylènes de fabrication américaine. A partir des points expérimentaux portés sur la figure et représentatifs des sous-fractions obtenues, on a calculé M_w et M_n , puis, à partir de ces données, les éléments caractéristiques du triangle représentant la courbe de fréquence. Par intégration de cette dernière,

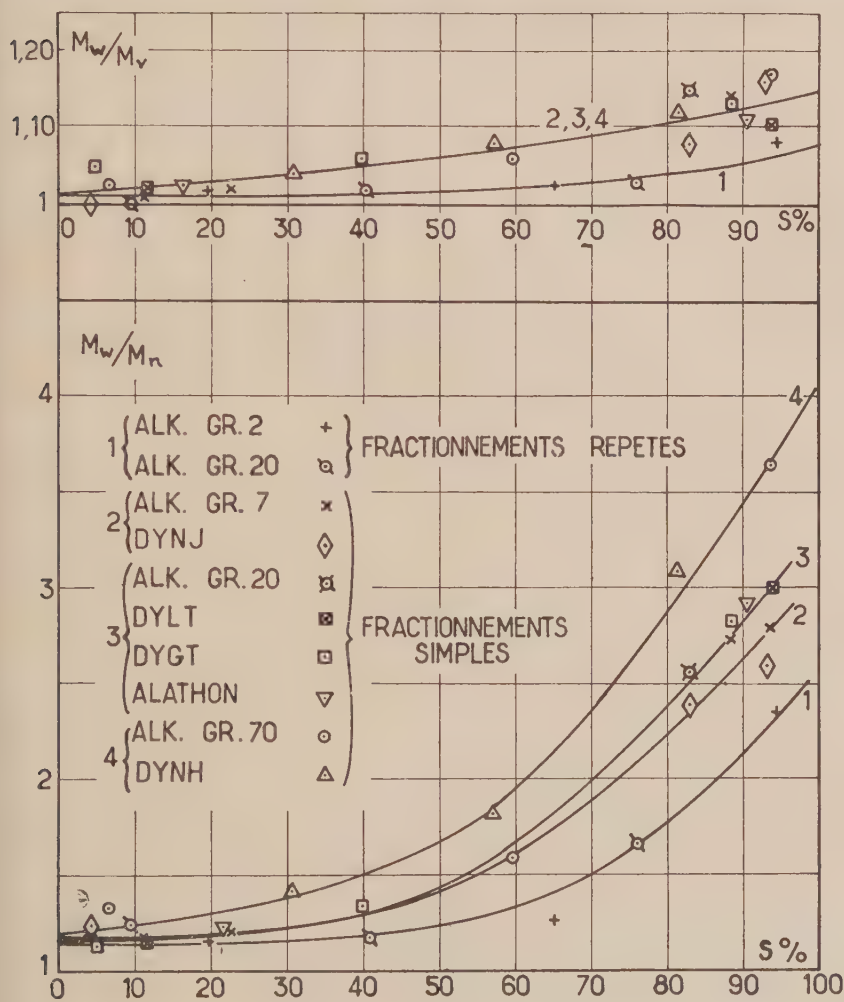


FIG. 23

curbes représentatives de la polydispersité des fractions obtenues soit par fractionnement simple, soit par fractionnement répété. S représente le pourcentage des fractions du polymère ayant une viscosité intrinsèque inférieure à celle de la fraction considérée.

On obtient deux arcs de parabole représentant la courbe de distribution. Les courbes ainsi calculées sont portées sur la figure 24. On voit qu'elles concordent avec les points expérimentaux avec une précision au moins égale à celle des données expérimentales qui ont servi de base à ce calcul.

La méthode graphique de correction des courbes de distribution exposée plus haut présente l'avantage d'être d'un emploi relativement rapide et de n'exiger que peu de calculs. Son inconvénient, lié à la forme anguleuse choisie pour les courbes de fréquence, est que la courbe de fréquence totale obtenue par addition des courbes de fréquence partielles relatives aux différentes fractions, doit subir un polissage pour éliminer les dents de scie qui apparaissent, particulièrement au voisinage de son maximum. Ce polissage entraîne nécessairement une légère part d'incertitude sur la forme exacte de la courbe.

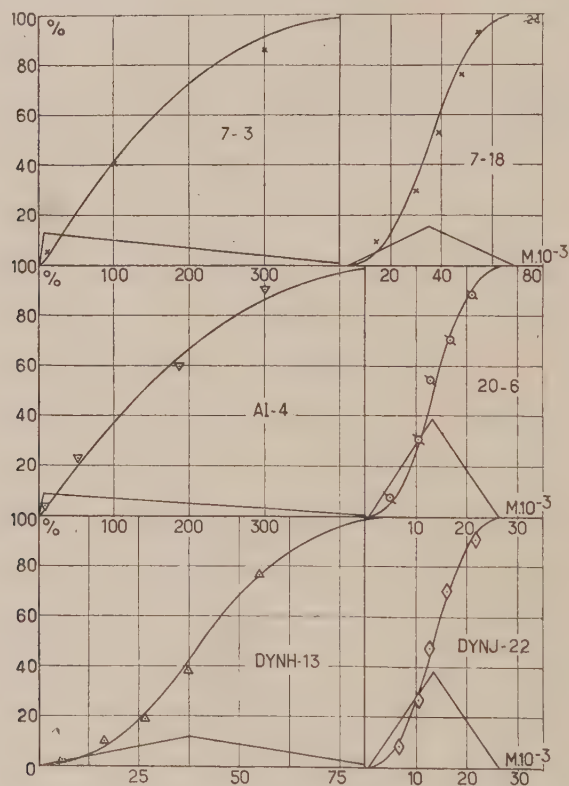


FIG. 24

Représentation approximative de la distribution des masses moléculaires dans les fractions par une courbe de fréquence triangulaire

Les figures 25 à 27 représentent les courbes de fréquence et les courbes de distribution obtenues par ce procédé sur neuf des échantillons analysés. Nous avons renoncé à effectuer cette correction sur les courbes de distribution des Lupolen cause de l'importance de la fraction gel dans ces produits. A partir de ces courbes nous avons calculé M_w , M_n , M_w/M_n et M_w/M_v (tableau XXIV). Remarquons que les valeurs de M_n ainsi obtenues sont exactes parce qu'elles ne peuvent pas être influencées d'une manière sensible par l'erreur systématique qu'entraîne l'emploi de la relation (1) pour le calcul de la masse moléculaire moyenne et

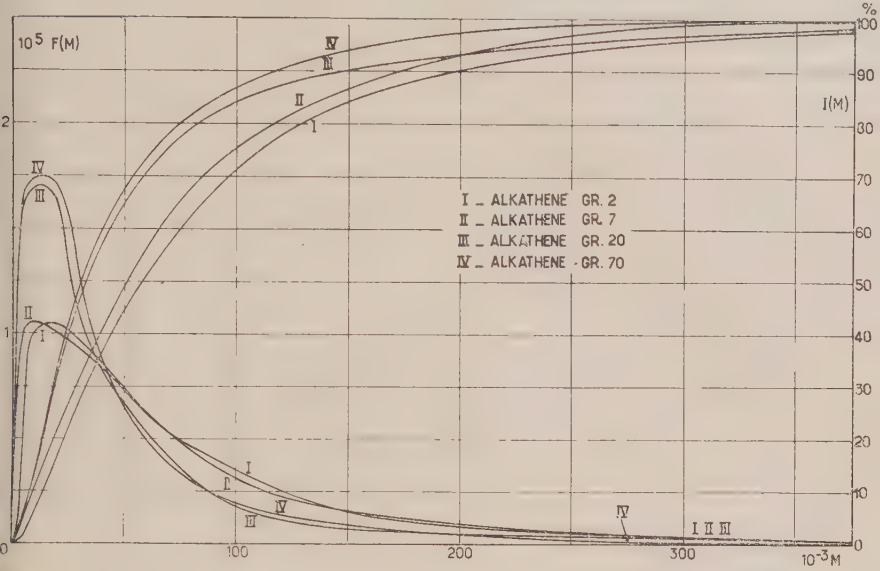


FIG. 25

Courbes de fréquence et courbes de distribution calculées des Alkathènes

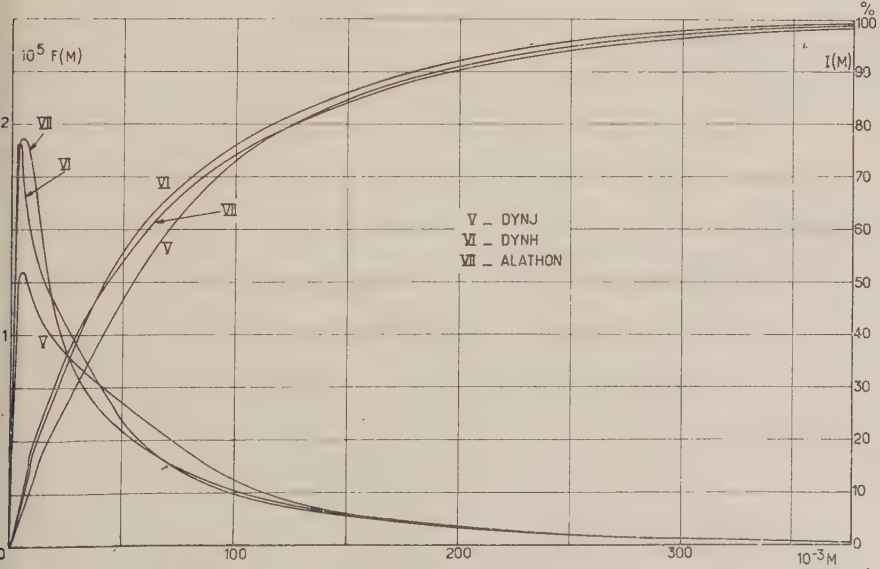


FIG. 26

Courbes de fréquence et courbes de distribution calculées des Polythènes américains de haut poids moléculaire

nombre des fractions haut poids moléculaire et très ramifiées. D'ailleurs, dans le cas du DYGT, la valeur de M_n ainsi calculée est confirmée par une mesure ébuliométrique sur le produit non fractionné (valeur calculée 4300 — valeur mesurée

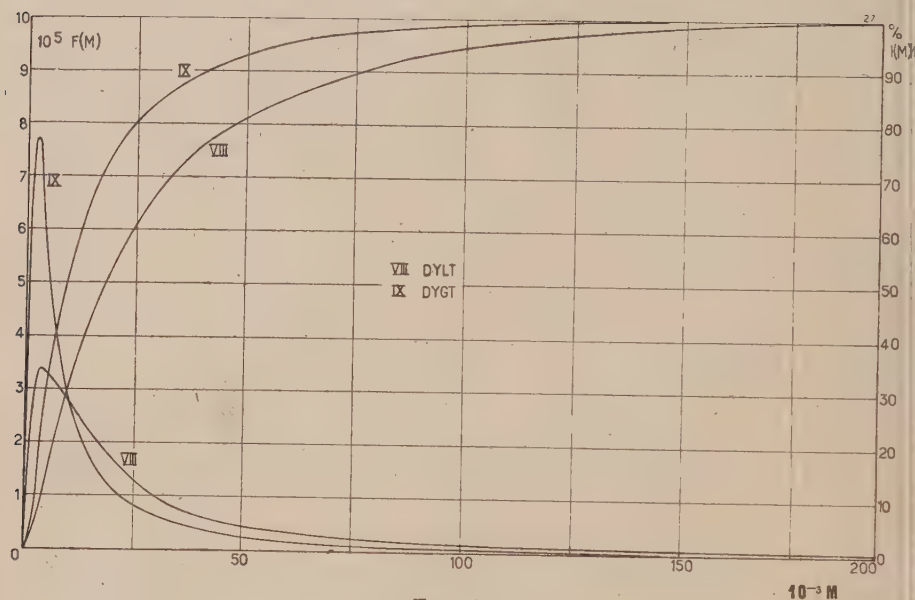


FIG. 27

Courbes de fréquence et courbes de distribution calculées des Polythènes américains de bas poids moléculaire

4 000 $\pm$ 10 p. 100). Les valeurs de M_w en revanche n'ont pas ici de signification physique simple et bien définie. Nous les avons introduites cependant parce que le rapport M_w/M_n permet de caractériser d'une manière commode, par un nombre,

TABLEAU XXIV

Moyennes diverses de la masse moléculaire des échantillons de polyéthylènes analysés calculées d'après leurs courbes de distribution établies par fractionnement.

POLYÉTHYLÈNE	ALKA- THÈNE GRADE 2	ALKA- THÈNE GRADE 7	ALKA- THÈNE GRADE 20	ALKA- THÈNE GRADE 70	DYNJ	DYNH	DYLT	DYGT	ALA- THON
M_n	30.600	22.700	17.000	15.300	21.500	16.100	8.800	4.300	19.700
M_v	74.500	61.000	52.600	38.100	66.000	53.200	26.900	12.700	63.500
(M_w) apparent ..	85.000	72.600	62.500	49.700	89.000	68.800	31.100	16.200	78.100
(M_w/M_n) apparent	2,80	3,20	3,67	3,35	3,72	4,27	3,55	3,76	3,96

étalement des courbes de distribution. On remarquera qu'en moyenne les valeurs de M_w/M_n sont plus fortes pour les polyéthylènes d'origine américaine que pour les Alkathènes, ce qui confirme l'observation faite plus haut sur les figures 18 et 19. La variation de M_w/M_n en fonction de la masse moléculaire ne paraît pas obéir à une loi simple dans les alkathènes. Dans les polyéthylènes « Bakelite » elle croît avec la masse moléculaire. Remarquons enfin que les polyéthylènes américains paraissent avoir une courbe de fréquence des masses moléculaires à maximum plus aigu et de forme générale plus pointue que les alkathènes.

Il reste à savoir dans quelle mesure la correction apportée à la forme des courbes de distribution est efficace et légitime et pour cela il importe de vérifier dans quelle mesure le résultat est indépendant du mode de fractionnement adopté. Nous avons donc cherché, dans le cas de l'Alkathène grade 2 et de l'Alkathène grade 20, si l'on obtient, après correction adéquate, la même courbe de distribution à partir d'une expérience de fractionnement simple à un seul tour et à partir d'expériences de fractionnements répétées telles qu'elles ont été décrites plus haut pour ces deux échantillons. Les courbes de distribution ainsi obtenues sont représentées sur les figures 28, 29 et 22 (courbes c et d). Les valeurs de M_w/M_n calculées à partir de ces courbes sont les suivantes :

	A partir d'un fractionnement simple	A partir d'un fractionnement répété
Alkathène grade 2.....	2,88	2,82 (Fractionnement à 2 tours)
Alkathène grade 20.....	3,46	3,67 (Fractionnement en triangle à 7 tours)

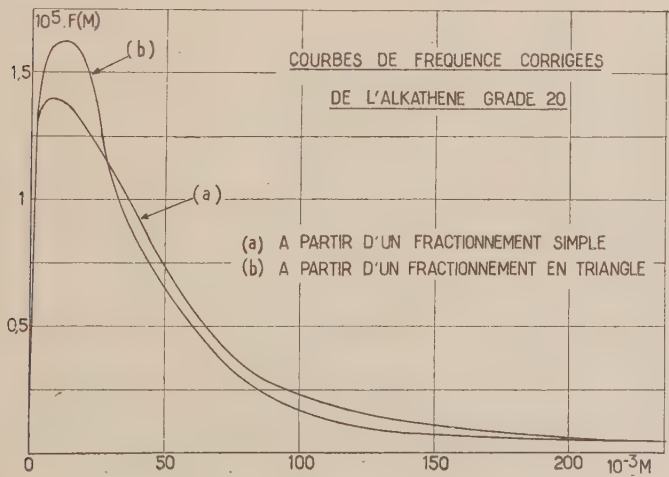


Fig. 28

comparaison des courbes de fréquence des masses moléculaires dans l'Alkathène grade 20 calculées à partir des résultats d'un fractionnement simple d'une part et d'un fractionnement en triangle d'autre part.

La concordance est satisfaisante dans le cas de l'Alkathène grade 2. Elle l'est un peu moins pour l'Alkathène grade 20 parce que dans ce cas la différence d'efficacité des deux fractionnements qui servent de base au calcul est plus considérable. La principale cause d'erreur dans la correction adoptée provient évidemment de la polydispersité résiduelle dans les sous-fractions utilisées pour l'établissement de la relation $[\eta]$, M .

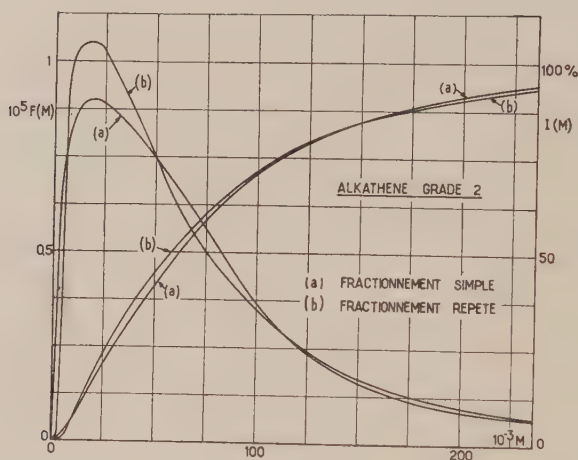


FIG. 29

Comparaison des courbes de fréquence et des courbes de distribution des masses moléculaires de l'Alkathène grade 2 calculées à partir des résultats d'un fractionnement simple d'une part et d'un fractionnement répété d'autre part.

FRACTIONNEMENT EN DEGRÉ DE RAMIFICATION

Nous avons vu qu'il existe une certaine corrélation entre la masse moléculaire et le taux des ramifications à longue chaîne de sorte que le fractionnement suivant le premier paramètre s'accompagne nécessairement d'un fractionnement suivant le second. Il reste à savoir si le fractionnement par rapport aux masses moléculaires est compliqué par un fractionnement suivant le taux des ramifications à chaînes courtes. On a, dans ce but, mesuré par spectrographie infrarouge le degré de ramification des polyéthylènes soumis au fractionnement et celui d'un certain nombre de fractions qui en ont été tirées par précipitation à un seul tour. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 (1^{re} partie). On y voit que le degré de ramification des fractions précitées augmente progressivement au cours du fractionnement. Cela peut s'interpréter de deux manières : ou bien il existe une corrélation entre degré de ramification et masse moléculaire, ce qui paraît incompatible avec l'hypothèse de Rœdel sur la formation des ramifications à chaîne courte; ou bien il faut considérer qu'à masse moléculaire égale, les molécules moins ramifiées précipitent plus aisément, sans doute parce qu'elles possèdent une tendance plus forte à cristalliser. Pour éviter un phénomène de cette sorte, Tung (24) a fractionné récemment des échantillons de polyéthylène en se plaçant à une température nettement supérieure à leur point de fusion. Le contrôle du degré de ramification n'ayant pas été effectué sur les fractions qu'il a obtenues, il n'est pas possible de

voir si cette précaution a été efficace. Nous avons toutefois comparé la courbe de distribution obtenue par lui, sur un échantillon d'Alkathène grade 2, à l'aide d'une précipitation fractionnée, à 2 tours pour la première moitié du polymère échantillon, et à un tour pour la dernière moitié, avec les résultats obtenus par nous sur un autre échantillon d'Alkathène grade 2, à l'aide de la précipitation fractionnée à deux tours dont il a déjà été question. Compte tenu des corrections nécessaires pour convertir les viscosités inhérentes mesurées par TUNG en viscosités intrinsèques, les deux courbes de distribution sont très voisines l'une de l'autre, celle obtenue par TUNG paraissant toutefois très légèrement plus étalée, ce qui rendrait l'indice d'un fractionnement un peu plus efficace à température plus élevée. Remarquons enfin que les degrés de ramification des polyéthylènes commerciaux de même provenance croissent régulièrement quand leur masse moléculaire décroît.

RELATION $[\eta]/M_n$ POUR LES POLYÉTHYLÈNES COMMERCIAUX NON FRACTIONNÉS

A partir des valeurs de M_n précédemment calculées d'après les courbes de distribution des 9 échantillons de polyéthylène, on peut établir approximativement la relation qui lie leur viscosité intrinsèque à leur masse moléculaire moyenne numérique (fig. 30). Elle s'exprime sous la forme :

$$[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-3} M_n^{0,61}$$

HARRIS (34) avait établi une relation analogue à partir de mesures osmotiques et ébulliométriques portant sur les polyéthylènes commerciaux non fractionnés.

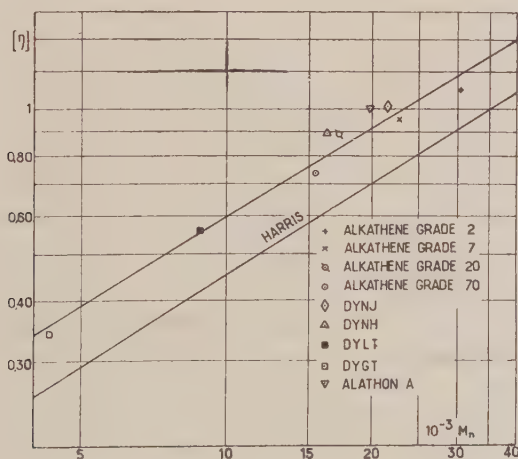


FIG. 30

Relation $[\eta]$, M_n pour les polyéthylènes commerciaux.
Comparaison avec la relation établie par HARRIS (34)

Les viscosités intrinsèques, dans ce cas, étaient mesurées dans le xylène à 75 °C, et sont égales aux viscosités intrinsèques dans la tétraline à 80 °C, ce qui permet une comparaison directe de la relation établie par HARRIS avec la rela-

tion (4) ci-dessus. La figure 30 montre que l'écart est très sensible (rapport 1,5 pour les masses moléculaires, à même valeur de $[\eta]$). Cet écart tient à ce que :

1° Les mesures ébulliométriques que nous avons effectuées dans l'appareil de SCHÖN et SCHULZ nous fournissent des résultats en désaccord avec une partie des valeurs trouvées par HARRIS dans l'appareil de KITSON, OEMLER et MITCHELL (36). [A remarquer toutefois qu'une partie des masses moléculaires ébulliométriques rapportées par HARRIS vérifie approximativement la relation (4)];

2° Les mesures osmotiques effectuées sur un polymère non fractionné fournissent des masses moléculaires systématiquement trop élevées du fait de la fuite du polymère par diffusion à travers la membrane. Dans le cas du polyéthylène en particulier, nous avons vu d'après les courbes de distribution que les fractions de bas poids moléculaire sont présentes en quantité importante. Leur diffusion peut échapper à l'observation si elle est assez rapide pour s'effectuer en quasi-totalité pendant la mise en équilibre du niveau osmotique.

CONCLUSION

L'étude comparée des viscosités intrinsèques et des masses moléculaires de fractions relativement homogènes de polyéthylène montre donc que, conformément à la théorie, il existe une relation linéaire entre $\log [\eta]$ et $\log M_n$ valable pour les fractions dont les molécules ne comportent pas de ramifications à longue chaîne trop nombreuses. Elle révèle aussi la présence, en petite quantité, de macromolécules très ramifiées qui n'obéissent plus à cette relation linéaire. Elle montre enfin que nos fractionnements possèdent une efficacité de séparation relativement faible de ce type de macromolécules.

Prenant le parti arbitraire d'ignorer ces constituants à haut degré de ramification, que nous assimilons à du microgel, nous avons pu tracer des courbes de distribution de masses moléculaires que nous supposons fidèles dans la zone des poids moléculaires faibles et moyens. Les valeurs de M_w/M_n calculées à partir de ces courbes sont largement supérieures à 2, ce qui prouve, par comparaison avec les résultats théoriques de la première partie, relatifs à la distribution des molécules non ramifiées, que nous avons bien inclus dans la distribution considérée des molécules comportant des ramifications à longue chaîne et par conséquent que la relation (1) ne s'étend pas seulement aux molécules non ramifiées.

Le fractionnement en masses moléculaires s'accompagne d'un fractionnement suivant les degrés de ramification (à chaîne courte) qu'on pourrait peut-être éviter en opérant à température plus élevée, mais au prix d'une dégradation non négligeable du polymère (décelable dans les résultats de TUNG).

Les courbes de distribution établies sur nos échantillons nous permettent de rectifier la relation viscosité intrinsèque-masse moléculaire des produits commerciaux, précédemment établie par HARRIS.

ANNEXE I

MESURES COMPARATIVES DE VISCOSITÉS INTRINSÈQUES DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS

Nous rapportons ci-après les résultats de quelques mesures comparatives de viscosités intrinsèques effectuées sur les mêmes produits, dans la tétraline à 80 °C $[\eta]_T$, dans la décaline à 70 °C : $[\eta]_D$, dans le xylène à 75 °C : $[\eta]_X$. Ces résultats sont groupés dans le tableau suivant :

TABLEAU XXV

Viscosités intrinsèques et coefficients k' dans différents solvants

POLYMÈRE	TÉTRALINE A 80 °C		DÉCALINE A 70 °C		XYLÈNE A 75 °C	
	$[\eta]_T$	k'	$[\eta]_D$	k'	$[\eta]_X$	k'
Alkathène grade 2	1,09	0,58	1,324	0,58	1,11	0,58
Alkathène grade 7	0,97	0,54	1,160	0,47	0,99	0,55
Alkathène grade 20 ...	0,88	0,62	1,032	0,49	—	—
Alkathène grade 70 ...	0,74	0,37	0,876	0,44	0,74	0,53
Polythène DYNJ	1,03	0,41	1,158	0,34	0,99	0,47
Polythène DYLT	0,56	0,40	0,608	0,39	0,56	0,37
Polythène DYGT	0,345	0,58	0,394	0,52	0,346	0,50
Alathon	1,01	0,35	1,16	0,42	—	—
Alkathène grade 2, fraction 1	1,88	0,89	—	—	1,90	0,91

Les viscosités intrinsèques dans la tétraline et dans le xylène sont égales, aux erreurs de mesure près.

Si l'on porte $\log [\eta]_D$ en fonction de $\log [\eta]_T$, on constate que les points s'alignent sur une même droite correspondant à la relation :

$$[\eta]_D = 1,18 [\eta]_T^{1,06}$$

avec un écart quadratique moyen de $\pm 2,5$ p. 100.

ANNEXE II

CALCUL DES COURBES DE FRÉQUENCE DES MASSES MOLÉCULAIRES
SUPPOSÉES DE FORME TRIANGULAIRE

La courbe la plus générale, constituée par un triangle scalène dont la base repose sur l'axe des masses moléculaires, dépend de quatre paramètres. Nous réduisons ce nombre à trois en astreignant l'un des sommets du triangle à coïncider avec l'origine des coordonnées (fig. 31a).

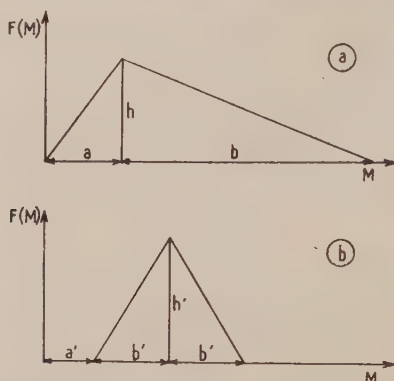


FIG. 31

Représentation schématique des courbes de fréquence

(a) $M_w/M_n > 2 \text{ Log } 2$

(b) $M_w/M_n < 2 \text{ Log } 2$

Soit m la masse du polymère et posons $x = b/a$ — on trouve par un calcul simple :

$$(5) \quad h = \frac{2m}{a+b}; \quad (6) \quad M_w = \frac{2a+b}{3}; \quad (7) \quad \frac{M_w}{M_n} = 2 \cdot \frac{2+x}{3x} \text{ Log } 1+x$$

La dissymétrie d'une courbe de fréquence étant en général positive ($x > 1$) on voit que :

$$M_w/M_n \geq 2 \text{ Log } 2 = 1,386$$

Connaissant m , M_w , M_n , on détermine x graphiquement à l'aide de la relation (7) puis on calcule les éléments du triangle par les relations :

$$a = \frac{3M_w}{2+x} \quad b = 3M_w \frac{x}{2+x} \quad h = \frac{2}{3M_w} \frac{2+x}{1+x} m$$

Pour rendre compte des distributions dans lesquelles $M_w/M_n < 2 \text{ Log } 2$, il faut rendre à la courbe triangulaire un degré de liberté supplémentaire (translation suivant l'axe des abscisses) (fig. 31 b). Nous basant sur la remarque que les courbes de distribution des fractions de bas poids moléculaires de polyéthylène sont très sensiblement symétriques par rapport à leur point d'inflexion, nous astreignons, en contrepartie, le triangle à être isocèle. Dans ce cas, on a, en posant $x' = \frac{a'+b'}{b'}$:

$$(8) \quad h' = \frac{m}{b'}; \quad (9) \quad M_w = a' + b';$$

$$(10) \quad \frac{M_w}{M_n} = x' \left\{ (x'+1) \text{ Log } \frac{x'+1}{x'} + (x'-1) \text{ Log } \frac{x'-1}{x'} \right\}$$

Connaissant m , M_w , M_n , on détermine x' graphiquement à partir de (10), puis on calcule les éléments du triangle par les relations :

$$a' = M_w \frac{x'-1}{x'} \quad b' = \frac{M_w}{x'} \quad h' = \frac{x'}{M_w} m$$

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA POLYDISPERSITÉ PAR DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

Les fractionnements combinés aux mesures viscosimétriques et osmotiques ne permettent pas d'obtenir une représentation fidèle de la distribution des constituants très ramifiés et à très forte masse moléculaire présents dans les polyéthylènes préparés sous haute pression à cause du défaut de sélectivité de la précipitation actionnée pour ces constituants, et de l'impossibilité de les séparer à l'état de fractions, même approximativement homogènes. La mesure par diffusion de la lumière, de la masse moléculaire moyenne en poids des fractions (à condition d'être assuré de l'absence d'agréats moléculaires dans les solutions) combinée avec les mesures osmotiques permettrait, grâce au rapport M_w/M_n de tracer pour chacune d'elles une courbe approximative de distribution des masses moléculaires et par addition des courbes partielles d'obtenir la courbe de distribution totale du polymère originel. On peut aussi, plus simplement, mesurer M_w/M_n pour le polymère non fractionné, et obtenir ainsi une mesure de l'étalement latéral de la distribution par l'écart quadratique moyen de la distribution en nombre rapporté à la masse moléculaire moyenne en nombre prise pour unité $\sqrt{(M_w/M_n) - 1}$. Les mesures ont été effectuées par BILLMEYER (37) d'une manière assez sommaire et par MOORE (38) d'une manière plus approfondie et plus soignée. Elles conduisent à des valeurs énormes du rapport M_w/M_n (15 à 70 dans les mesures de MOORE) et absolument disproportionnées avec les valeurs apparentes trouvées par fractionnements. Ce résultat n'est pas aussi surprenant qu'il le paraît à première vue et il ne fait en somme que confirmer un fait d'expérience courante. On sait en effet que les solutions de polyéthylène colmatent des filtres, même relativement grossiers comme le filtre en verre fritté Pyrex n° 3 (15μ à 40μ de diamètre de pores). Filtrées à travers un filtre n° 3, elles colmatent encore un filtre n° 4 (5μ à 15μ de diamètre de pores), et ainsi de suite lorsqu'on prend des filtres de plus en plus fins comme par exemple les bougies de porcelaine Chamberland. Il y a donc dans ces polyéthylènes, une gamme étendue de particules de taille considérable, en quantité d'ailleurs très faible, car les masses de polymère retenues sur les filtres avant leur colmatage sont à peine décelables. Lorsqu'on poursuit la filtration, sous forte pression, après colmatage du filtre, le polymère est retenu dans sa quasi-totalité, c'est-à-dire qu'on procède alors à une ultrafiltration à travers un film mince semi-perméable constitué par les microparticules de gel soudées ensemble. Ce sont ces particules qui sont évidemment responsables de la masse moléculaire élevée mesurée par diffusion de la lumière. La question qui se pose alors est de savoir si ces particules sont des molécules isolées ou des agrégats moléculaires. Pour l'élucider, nous avons procédé à des mesures comparatives de diffusion de la lumière sur les solutions de plusieurs polyéthylènes commerciaux dans deux solvants (tétraline et α -chloronaphtalène) et à plusieurs températures dans l'un d'eux.

INCRÉMENTS D'INDICE DE RÉFRACTION DES SOLUTIONS

Avant de donner les résultats de ces mesures, il convient d'abord de relier ceux des mesures d'incrément d'indice de réfraction, indispensable au calcul des masses moléculaires. Nos mesures ont porté sur un nombre à peu près égal d'échantillons d'Alkathènes et de polyéthylènes « Bakelite » de différents degrés de polymérisation. Elles ne nous ont révélé aucun écart systématique appréciable dans la valeur de dn/dc en fonction de la provenance ou du degré de polymérisation de l'échantillon et de la concentration des solutions. L'ensemble de nos résultats dans la tétraline à différentes températures est résumé dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU XXVI

Valeurs de dn/dc dans la tétraline à différentes températures

TEMPÉRA- TURE	NOMBRE de MESURES	DOMAINE DES CONCENTRATIONS utilisées	$\lambda = 4\,358\text{ \AA}$		$\lambda = 5\,461\text{ \AA}$	
			dn/dc	ÉCART quadratique moyen des résultats	dn/dc	ÉCART quadratique moyen des résultats
80 °C	52	2 à 13 g/l	0,1090	$\pm 2,5\text{ p. }100$	0,1034	$\pm 2,7\text{ p. }100$
110 °C	18	7 à 17 g/l	0,1043	$\pm 2,4\text{ p. }100$	0,0988	$\pm 2,4\text{ p. }100$
125 °C	22	6 à 15 g/l	0,0995	$\pm 1,1\text{ p. }100$	0,0943	$\pm 1,3\text{ p. }100$

Nos mesures dans l' α chloronaphtalène à 125 °C nous ont fourni un résultat très différent de celui trouvé par NICHOLS, avec un réfractomètre de BRICE, et rapporté par BILLMEYER (37) à savoir 0,191 pour $\lambda = 5461\text{ \AA}$. Aussi croyons-nous utile de reporter ici le détail de nos résultats (tableau XXVII, p. 149).

La moyenne générale de ces résultats est la suivante :

$$\begin{aligned} \lambda = 4358\text{ \AA} \quad dn/dc &= 0,275 \quad \text{Écart quadratique moyen } \pm 2,3\text{ p. }100 \\ \lambda = 5461\text{ \AA} \quad dn/dc &= 0,257 \quad \text{Écart quadratique moyen } \pm 2,2\text{ p. }100. \end{aligned}$$

RÉSULTATS DES MESURES DE DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

Les mesures ont été effectuées sur cinq échantillons de polyéthylènes commerciaux, non fractionnés, dans la tétraline à deux ou trois températures et dans l' α -chloronaphtalène à 125°. Les concentrations des solutions utilisées variaient généralement de 0,2-0,3 g/l à 2-3 g/l pour les hauts poids moléculaires et de 0,7-1 g/l à 5-8 g/l pour le DYGT. Dans chaque cas, nous avons déterminé la masse moléculaire et le rayon moyen de giration par extrapolation à concentration nulle et à angle de diffusion nul du diagramme de ZIMM. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau XXVIII. Nous donnons en outre à titre d'exemple (fig. 32 à 37) six des diagrammes de ZIMM ainsi tracés. Enfin nous avons rassemblé sur la figure 38 l'ensemble des courbes de $1/MP(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ obtenues par extrapolation de Kc/I à concentration nulle. La forte courbure du diagramme surtout dans le cas du DYGT et de l'Alkathène grade 7, et la très forte dissymétrie

TABLEAU XXVII

Mesures de dn/dc dans l' α chloronaphtalène à 125 °C

ÉCHANTILLON	CONCENTRATION de la SOLUTION c g/l	$\lambda = 4\ 358\ \text{\AA}$			$\lambda = 5\ 461\ \text{\AA}$		
		$\Delta n\ 10^3$	$\Delta n/c$	dn/dc moyen	$\Delta n\ 10^3$	$\Delta n/c$	dn/dc moyen
Alkathène, grade 2.....	2,43	6,89	0,283	0,280	6,35	0,261	0,260
	3,31	9,29	0,281		8,60	0,260	
	4,26	11,77	0,276		10,90	0,256	
	5,55	15,35	0,277		14,35	0,259	
	6,84	19,21	0,281		18,02	0,263	
Alkathène, grade 7.....	2,39	6,60	0,276	0,273	6,14	0,254	0,254
	3,43	9,48	0,276		8,82	0,256	
	4,16	11,04	0,266		10,35	0,248	
	5,70	15,48	0,271		14,45	0,254	
	7,06	19,54	0,277		18,15	0,257	
DYNJ	1,53	3,98	0,260	0,273	3,75	0,244	0,255
	2,65	7,04	0,266		6,57	0,249	
	3,10	8,48	0,273		7,94	0,256	
	3,72	10,54	0,284		9,90	0,266	
	3,97	11,10	0,280		10,39	0,262	
	4,88	13,06	0,268		12,23	0,251	
	5,32	14,90	0,280		13,74	0,258	
DYGT	2,19	6,28	0,286	0,277	5,90	0,270	0,259
	2,48	6,69	0,269		6,26	0,253	
	3,51	9,72	0,277		9,00	0,257	
	4,00	11,16	0,279		10,34	0,254	
	5,13	14,07	0,275		13,14	0,256	

la diffusion rendent imprécise l'extrapolation à angle nul, et par conséquent la détermination de la masse moléculaire. Nous estimons que cette imprécision en croissant avec la masse moléculaire de ± 5 p. 100 pour le DYGT à ± 20 ou p. 100 pour le DYNJ en solution dans la tétraline ou l' α -chloronaphtalène à 125 °C. Dans ces limites d'imprécision, les masses moléculaires trouvées pour un même échantillon concordent d'une manière satisfaisante quels que soient le solvant et la température. La seule exception est constituée par la solution du DYNJ dans la tétraline à 80 °C qui semble fournir une masse moléculaire plus élevée qu'à 125 °C, cette masse moléculaire étant d'ailleurs affectée d'une très grande imprécision. Il est possible que la température de 80 °C ne soit pas suffisante pour assurer la dispersion moléculaire du polyéthylène DYNJ dans la tétraline.

TABLEAU XXVIII

Résultats des mesures effectuées par diffusion de la lumière
sur cinq polyéthylènes commerciaux

ÉCHAN- TILLON	SOL- VANT (1)	TEMPÉ- RATURE	λ	$M_w \times 10^{-3}$	$[r_z^2]^{1/2}$	$A_2(0^\circ) \times 10^4$	$A_2(90^\circ) \times 10^4$	$P^{-1}(90^\circ)$	M_w/M_n MOYEN
		° C	m μ		Å				
Alkathène grade 2.	T	80	436	2 600	1 910	0 à 0,1	2,1	9	88
	T	100	436	2 700	1 950	0,1 à 0,2	2,2	9	
	T	120	436	2 800	1 980	0,1 à 0,2	1,8	9,5	
	α -C	120	546	2 700	2 050	0,2	2,3	7,7	
Alkathène grade 7.	T	80	546	1 450	1 780	0	3,4	4,9	65
	T	80	546	1 450	1 860	0	2,7	5,4	
	T	100	546	1 450	1 880	0	3,4	5,1	
	T	125	546	1 520	1 930	0	3,9	5,4	
	α -C	125	546	1 450	1 740	0,1 à 0,2	3,1	4,8	
DYNJ....	T	80	546	4 000 à 8 000	—	0	—	—	185
	T	125	546	3 500 à 5 000	4 300	0	5,0	31	
	α -C	125	546	3 000 à 4 500	3 700	0	5,4	30	
DYLT....	T	80	546	1 000	2 300	0	3,9	9	114
	α -C	125	546	1 050	2 300	0	1,3 (2)	10	
DYGT ...	T	80	546	310	1 470	0	3,8	4	70
	T	125	546	315	1 460	0	4,3	3,9	
	α -C	125	546	308	1 460	0	3,9	3,9	

(1) T : tétraline; α -C : α -chloronaphtalène.

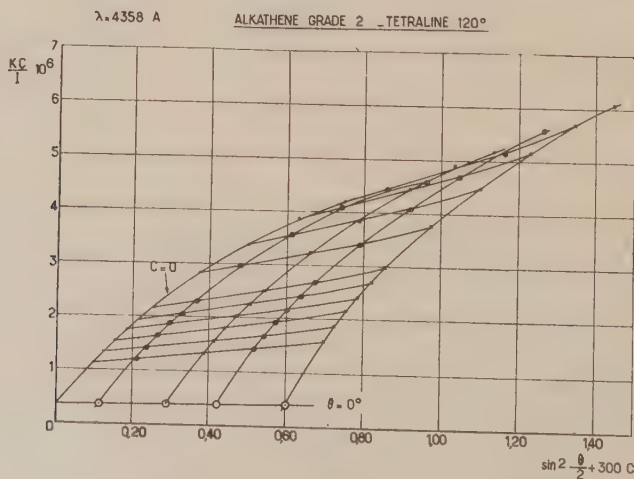


FIG. 32

Diagramme de Zimm relatif à l'Alkathène grade 2 dans la tétraline à 120 °C $\lambda = 436 \text{ m}\mu$

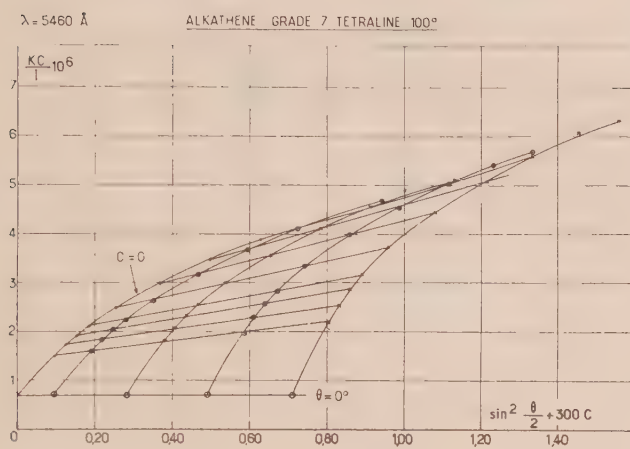


FIG. 33

Diagramme de Zimm relatif à l'Alkathène grade 7 dans la tétraline à 100 °C $\lambda = 546 \text{ m}\mu$

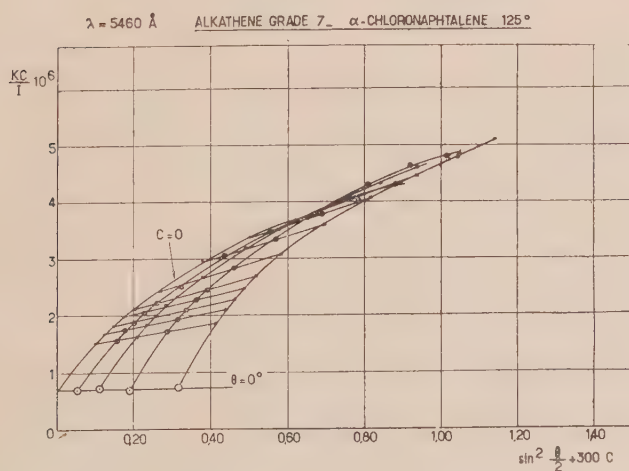


FIG. 34

Diagramme de Zimm relatif à l'Alkathène grade 7 dans l' α -chloronaphtalène à 125 °C $\lambda = 546 \text{ m}\mu$

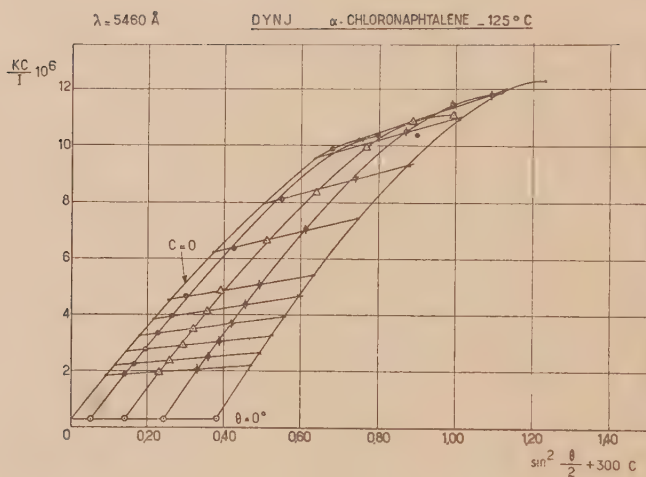


FIG. 35

Diagramme de Zimm relatif au D Y N J dans l' α -chloronaphtalène à 125 °C $\lambda = 546 \text{ m}\mu$

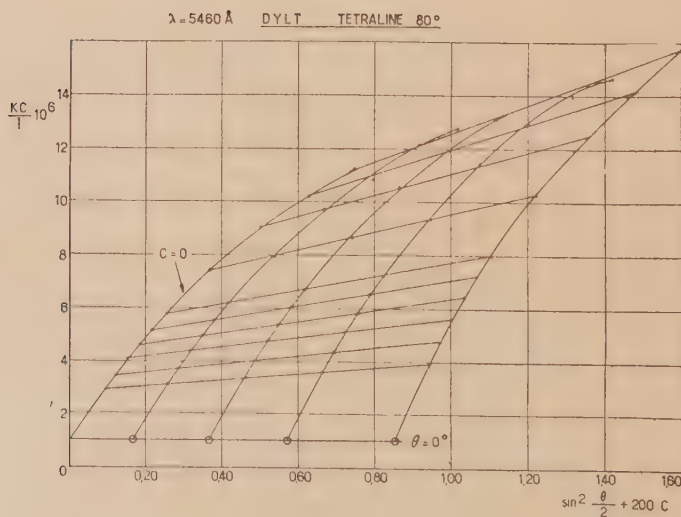


FIG. 36

Diagramme de Zimm relatif au D Y L T dans la tétraline à 80 °C $\lambda = 546 \text{ m}\mu$

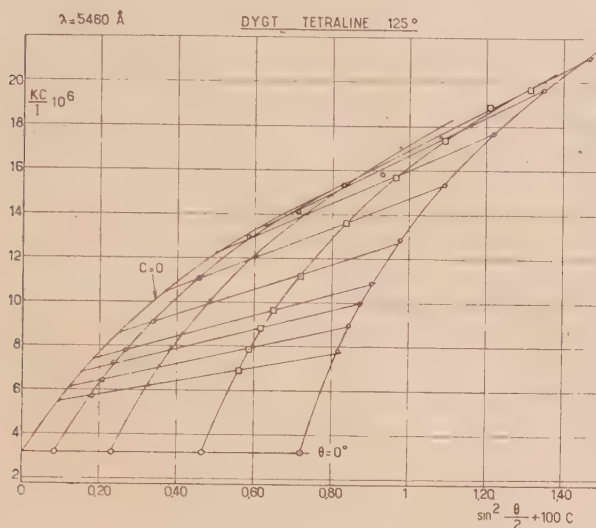


FIG. 37

Diagramme de Zimm relatif au D Y G T dans la tétraline à 125 °C $\lambda = 546 \text{ m}\mu$

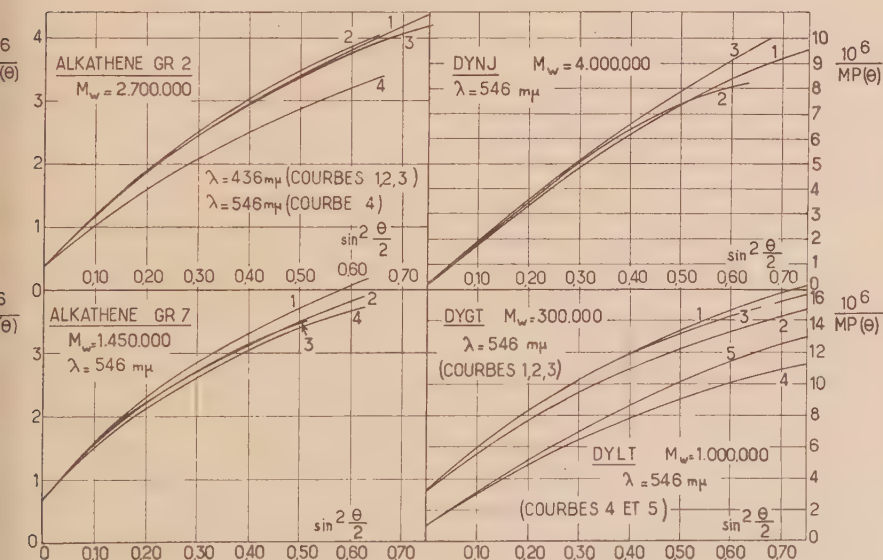


FIG. 38

Curves de $1/MP(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ obtenues par extrapolation à concentration nulle des diagrammes de Zimm relatifs à différents polyéthylènes

Alkathène grade 2 : 1. Tétraline 80 °C; 2. Tétraline 100 °C; 3. Tétraline 120 °C;
4. α -Chloronaphtalène 125 °C.

Alkathène grade 7 : 1. Tétraline 80 °C; 2. Tétraline 100 °C; 3. Tétraline 125 °C;
4. α -Chloronaphtalène 125 °C.

D Y N J - D Y G T : 1. Tétraline 80 °C; 2. Tétraline 125 °C; 3. α -Chloronaphtalène 125 °C.
D Y L T : 4. Tétraline 80 °C; 5. α -Chloronaphtalène 125 °C.

A cette exception près, la concordance observée prouve que la présence d'agréga-
moléculaires en quantité notable est improbable. Une agrégation sous l'acti-
de forces de VAN DER WAALS serait réduite par l'élévation de température
80 °C à 125 °C, et une agrégation sous l'action de forces polaires serait modifi-
lorsqu'on passe d'un solvant non polaire comme la tétraline à un solvant polaire
comme le chloronaphtalène. Nous remarquerons en outre que les rayons moyen-
de giration semblent dépendre assez peu de la température et du solvant.

Les valeurs trouvées pour M_w/M_n sont énormes et encore plus fortes que celles
trouvées par MOORE. Elles sont d'ailleurs plus fortes pour les polyéthylènes
« Bakelite » que pour les Alkathènes, à M_w égal (fig. 39 b). Le rayon moyen de
giration $[r_z^2]^{1/2}$ est également plus fort, à M_w égal, pour les premiers que pour
les derniers, ce qui semble indiquer que M_z et par conséquent M_z/M_w sont aus-
plus forts (fig. 39 c). Par contre, à M_w/M_n égal, les rayons moyens de giration
sont voisins dans les deux catégories de polyéthylènes (fig. 39 d).

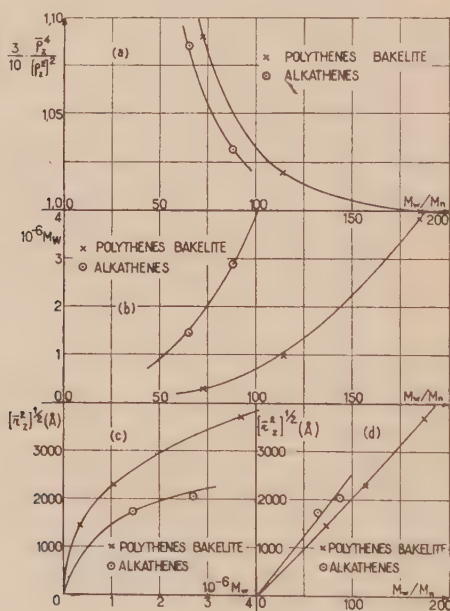


FIG. 39

Courbes diverses déduites des diagrammes de Zimm : a. Courbe de $\frac{(3.10) \bar{P}_z^4}{[\eta_z^2]^2}$ en fonction de M_w/M_n ; b. Courbe de M_w en fonction de M_w/M_n ; c. Courbe de $[\eta_z^2]^{1/2}$ en fonction de M_w/M_n ; d. Courbe de $[\eta_z^2]^{1/2}$ en fonction de M_w/M_n .

DISTRIBUTION DES TAILLES DES MOLÉCULES

On remarque sur la figure 38 que les courbes $(1/P[\theta], \sin^2 \theta/2)$ sont d'autant plus rectilignes, au moins dans leur partie initiale, que la masse moléculaire est plus élevée et qu'à masse moléculaire égale, les courbes relatives aux polyéthylènes « Bakelite » sont plus rectilignes que celles relatives aux Alkathènes. On sait qu-

Les variations de forme sont liées à la fois à la polydispersion des masses moléculaires et au taux de ramification à longue chaîne dans les molécules du polymère. On peut étudier ce phénomène quantitativement de la manière suivante :

Nous appelons $\bar{\rho}^2$ le carré moyen de la distance qui sépare deux segments quelconques d'une même molécule de polymère de masse moléculaire M (moyenne prise sur toutes les configurations possibles de chaque molécule, et sur tous les taux possibles de ramification correspondant à M), $\bar{\rho}^4$ la valeur moyenne de la quatrième puissance, $\bar{\rho}^6$ la valeur moyenne de la sixième puissance de cette même quantité. Nous posons : $F = \int_0^M \frac{M}{M_w} C(M) dM$, $C(M)$ étant la proportion en poids des molécules de masse M dans le polymère. $F(M)$ est la distribution « z » des masses moléculaires. On sait que (19) :

$$P(\theta) = 1 - \frac{k^2 s^2}{3!} \bar{\rho}^2 + \frac{k^4 s^4}{5!} \bar{\rho}^4 - \frac{k^6 s^6}{7!} \bar{\rho}^6 + \dots \text{ avec } k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{ et } s = 2 \sin \frac{\theta}{2}$$

$$\bar{\rho}^2 = \int_0^1 \bar{\rho}^2 dF; \quad \bar{\rho}^4 = \int_0^1 \bar{\rho}^4 dF; \quad \bar{\rho}^6 = \int_0^1 \bar{\rho}^6 dF$$

Nous posons :

$$x = \frac{8\pi}{3} \frac{\bar{\rho}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

On a :

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + x - \left[\frac{3}{10} \frac{\bar{\rho}^4}{[\bar{\rho}^2]^2} - 1 \right] x^2 + \left[1 + \frac{3}{70} \frac{\bar{\rho}^6}{[\bar{\rho}^2]^3} - \frac{3}{5} \frac{\bar{\rho}^4}{[\bar{\rho}^2]^2} \right] x^3 + \dots$$

et d'ailleurs $\bar{\rho}^2 = 2r_z^2$, r_z^2 étant la moyenne z du carré des rayons de giration.

Connaissant $\bar{\rho}^2$, nous connaissons x en fonction de $\sin^2 \theta/2$. L'analyse graphique des courbes $(1/P(\theta), \sin^2 \theta/2)$ permet le calcul des coefficients de x^2 et x^3 et par conséquent celui de $\bar{\rho}^4$ et $\bar{\rho}^6$, c'est-à-dire des moments du deuxième ordre et du quatrième ordre des $\bar{\rho}^2$ dans la distribution Z des masses moléculaires. Nous avons effectué ce calcul sur toutes les courbes $(1/P(\theta), \sin^2 \theta/2)$ et rassemblé ci-après les résultats (tableau XXIX, p. 154).

Les valeurs moyennes de $\frac{3}{10} \frac{\bar{\rho}^4}{[\bar{\rho}^2]^2}$ en fonction de M_w/M_n sont portées sur la

figure 39a. Les points figuratifs de $\frac{3}{70} \frac{\bar{\rho}^6}{[\bar{\rho}^2]^3}$ se confondent pratiquement avec les

précédents, moyennant un changement convenable de l'échelle des ordonnées. Ainsi ne les avons-nous pas représentés. Nous voyons que, comme pour les rayons de giration, les deux courbes relatives respectivement aux Alkathènes et aux polyéthylènes « Bakelite » sont très proches l'une de l'autre. Nous montrons en annexe I à ce chapitre que pour des molécules à symétrie sensiblement sphérique, qui est le cas ici, il y a des relations définies entre $\bar{\rho}^4$ et r_z^4 , $\bar{\rho}^6$ et r_z^6 , etc. La coïncidence des deux courbes de la figure 39a signifie donc, qu'à M_w/M_n égal, les carrés moyens des rayons de giration des Alkathènes d'une part, des

TABLEAU XXIX

ÉCHANTILLON	SOLVANT (1)	TEMPÉ- RATURE	λ	$\frac{3}{10} \frac{\bar{\rho}_z^{-4}}{[\bar{\rho}_z^{-2}]^2}$	MOYENNE	$\frac{3}{70} \frac{\bar{\rho}_z^{-6}}{[\bar{\rho}_z^{-2}]^3}$	MOYENNE
		°C	m μ				
Alkathène, grade 7.	T	80	436	1,033	1,032	1,066	1,064
	T	100	436	1,028		1,055	
	T	120	436	1,027		1,054	
	α -C	125	546	1,039		1,079	
Alkathène, grade 7.	T	80	546	1,094	1,086	1,193	1,175
	T	80	546	1,079		1,061	
	T	100	546	1,090		1,183	
	T	125	546	1,071		1,143	
	α -C	125	546	1,096		1,196	
DYNJ	T	125	546	1,000	1,000	1,000	1,000
	α -C	125	546	1,000		1,000	
DYLT	T	80	546	1,024	1,020	1,049	1,040
	α -C	125	546	1,015		1,030	
DYGT	T	80	546	1,088	1,091	1,179	1,185
	T	125	546	1,092		1,187	
	α -C	125	546	1,093		1,189	

(1) T : tétraline; α -C : α -chloronaphtalène.

polyéthylènes « Bakelite » d'autre part, possèdent mêmes moments du premier ordre, du deuxième ordre et du troisième ordre dans la distribution « Z » des masses moléculaires. Il en résulte que, tout au moins dans le domaine des masses moléculaires élevées, la courbe de F en fonction de r^2 est à peu près la même dans les deux catégories de polyéthylènes, r^2 étant le carré moyen du rayon de giration pour la masse moléculaire M. Or, ces courbes peuvent être considérées comme les courbes de fréquence « Z » des rayons de giration. Leur coïncidence se réalise pour des valeurs sensiblement égales de M_w/M_n dans les deux catégories de polyéthylène, mais pour des valeurs très différentes de M_w et de M_n . C'est approximativement le cas par exemple du DYGT ($M_w = 300\,000$; $M_n = 4\,500$) et de l'Alkathène grade 7 ($M_w = 1\,500\,000$; $M_n = 23\,000$).

D'autre part, $[\bar{\rho}_z^{-4}/[\bar{\rho}_z^{-2}]^2] - 1$ et $[\bar{r}_z^{-4}/[\bar{r}_z^{-2}]^2] - 1$ mesurent respectivement la dispersion relative des $\bar{\rho}_z^{-2}$ et des $\bar{r}_z^{-2}$ en rapportant cette dispersion à $\bar{\rho}_z^{-2}$ et $\bar{r}_z^{-2}$ pris respectivement comme unités. On voit que ces quantités décroissent quand croît (M_w/M_n) — 1, la dispersion relative des masses moléculaires mesurées dans leur distribution en nombre, en prenant M_n comme unité. En fait, pour M_w/M_n

isin de 2, ce qui, dans le cas des polyéthylènes, pourrait se réaliser en les polymérisant avec un taux de conversion suffisamment faible pour exclure les réactions de transfert intermoléculaire, $\bar{\rho}_z^4/[\bar{\rho}_z^2]^2$ prend nécessairement la valeur caractéristique des polymérisations vinyliques de molécules linéaires, c'est-à-dire 10/3. La réaction de terminaison est une réaction de disproportionation, et 25/8 si c'est une réaction de copulation (cf. Annexe II). Le point correspondant sur la figure 39a se situe soit près de l'origine des coordonnées soit un peu en dessous. Comme la courbe de $\bar{\rho}_z^4/[\bar{\rho}_z^2]^2$ en fonction de M_w/M_n est continue, on voit que nécessairement, elle commence par croître à partir du point ainsi déterminé, passe par un maximum puis décroît pour se raccorder à la portion de courbe tracée sur la figure. Par conséquent, la dispersion relative des rayons de giration augmente avec la dispersion des masses moléculaires quand celle-ci est faible, puis décroît quand M_w/M_n dépasse une certaine valeur. Ainsi l'étalement de la distribution des rayons de giration est limité du côté des fortes masses moléculaires. Cela provient manifestement de ce que, au-delà d'une certaine masse moléculaire, le rayon de giration des molécules n'augmente plus que très lentement conformément aux prévisions théoriques tirées de la figure 8. Il est possible en outre qu'une partie des grosses molécules possède une certaine réticulation intramoléculaire qui limite leur gonflement en solution (microgel proprement dit). Il est enfin probable que l'étalement de la distribution des masses moléculaires elles-mêmes est limité du côté des fortes masses moléculaires. En effet, bien que les polyéthylènes soient fabriqués par des procédés de polymérisation continus, on ne constate (fig. 39d) aucune tendance de ν_z^2 à tendre vers l'infini pour une valeur finie de M_w/M_n comme le prévoit la théorie simplifiée de la première partie. Cela confirme l'impression que $M_1, M_2, M_3, \dots$ augmentent beaucoup moins vite, en fonction de M_w/M_n , que ne le prévoit cette théorie et plafonnent en fait à des valeurs limitées. Ajoutons toutefois, que le phénomène mis en évidence ici, et, pour une faible part, renforcé par la filtration des solutions préalable aux mesures de diffusion de la lumière, cette filtration éliminant probablement les particules de taille supérieure à une dizaine de microns.

ÉTUDE DU DEUXIÈME COEFFICIENT DU VIRIEL

Cette étude montre, qu'en solution infiniment diluée, les molécules les plus grosses, qui sont aussi les plus ramifiées, sont pratiquement impénétrables aux autres molécules de polymère, et que, par conséquent, elles se ferment aux réactions de transfert intermoléculaire qui provoqueraient un accroissement de leur taille. Nous voyons en effet sur la figure 40 que A_2 , le deuxième coefficient du viriel, est une fonction croissante de l'angle de diffusion et qu'à θ nul, il tend vers une valeur pratiquement nulle (inférieure en tous cas à $0,1$ ou $0,2 \cdot 10^{-1}$ CGS). Cet effet s'explique qualitativement par le fait que les plus grosses molécules, qui diffusent sélectivement la lumière vers l'avant, sont beaucoup plus compactes que les molécules plus petites responsables de la diffusion vers l'arrière. A_2 nul à θ nul signifie que les interactions de ces grosses molécules entre elles ou avec les autres molécules du polymère sont à peu près inexistantes, se réduisant à des contacts occasionnels sur leur périphérie.

On peut préciser, d'une manière semi-quantitative, le rapport entre la valeur de A_2 mesuré par diffusion de la lumière à θ nul, et la valeur de A_2 mesurée par méthode osmotique. Dans le cas d'un polymère dont les molécules sont chimiquement de même nature, mais diffèrent par leur structure (ramifications) ou par

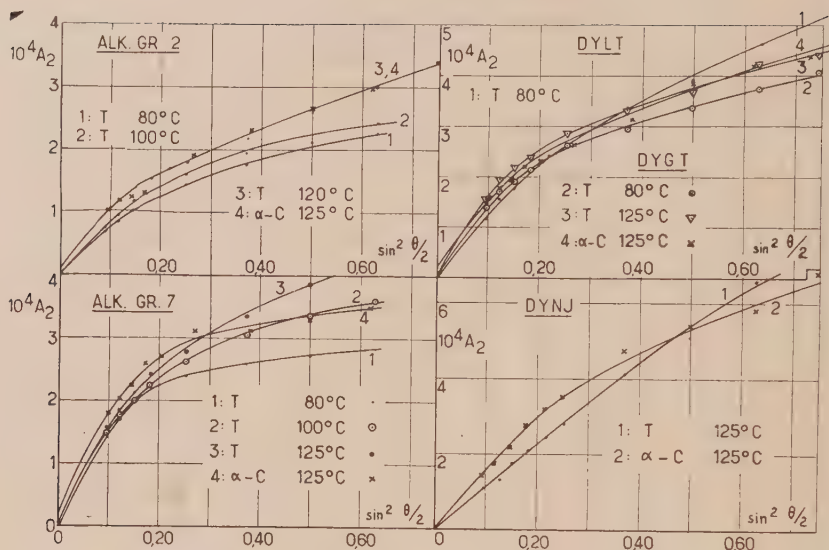


FIG. 40

Courbes de $A_2(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$. T : tétraline - α -C : α -chloronaphtalène

leur masse moléculaire, on a, en désignant par k et l deux espèces de molécule de polymère présentant soit l'une, soit l'autre de ces différences, et par p le nombre d'espèces dans le polymère étudié (cf. Annexe III) :

$$A_2(\theta) = \frac{\sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p A_{kl} C_k M_k C_l M_l P_{kl}(\theta)}{\left[\sum_{k=1}^p C_k M_k P_k(\theta) \right]^2}$$

C_k , C_l étant les proportions respectives des molécules d'espèces k et l dans le polymère, M_k , M_l leurs masses moléculaires respectives. $P_{kl}(\theta)$ est une fonction de θ qui tend vers 1 lorsque θ tend vers zéro et qui tend vers zéro lorsque $\frac{\sin \theta}{\lambda'} \rightarrow \infty$ tend vers l'infini :

A_{kl} est le deuxième coefficient du viriel relatif à l'interaction des molécules d'espèce k avec les molécules d'espèce l . Il est évidemment intermédiaire entre A_{kk} et A_{ll} . Dans le cas de molécules sphériques compactes, qu'on peut considérer comme une image approchée des molécules à haut degré de ramification (1), $A_{kl} = \left[\frac{A_{kk}^{1/3} + A_{ll}^{1/3}}{2} \right]^3$. On voit aisément qu'il est intermédiaire entre la moyenne

(1) Nous n'envisageons ici et dans la suite de ce paragraphe que les ramifications à chaîne longue, considérant que les ramifications à chaîne courte ont peu d'influence sur la statistique de la chaîne et sur les valeurs de A_{kk} .

ométrique et la moyenne arithmétique de A_{kk} et de A_{ll} . Pour les molécules non ramifiées, $A_{kl} = A_{kk} = A_{ll} = A_2$ et se confond par conséquent avec la valeur commune de ces deux moyennes. Pour des molécules faiblement ou moyennement ramifiées ayant des propriétés intermédiaires entre les précédentes, on peut penser que A_{kl} reste compris entre la moyenne géométrique et la moyenne arithmétique de A_{kk} et de A_{ll} . Nous allons donc envisager les cas $A_{kl} = \sqrt{A_{kk} A_{ll}}$ et $A_{kl} = \frac{1}{2}(A_{kk} + A_{ll})$ en les considérant comme des cas extrêmes.

Premier cas. — $A_{kl} = \sqrt{A_{kk} A_{ll}}$. Dans ce cas

$$\sqrt{A_2(0^0)} = \frac{\sum_{k=1}^p C_k M_k \sqrt{A_k}}{\sum_{k=1}^p C_k M_k}$$

$\sqrt{A_2(0^0)}$ est la moyenne Z des $\sqrt{A_{kk}}$.

Deuxième cas. — $A_{kl} = \frac{1}{2}[A_{kk} + A_{ll}]$. Dans ce cas

$$A_2(0^0) = \frac{\sum_{k=1}^p C_k M_k A_k}{\sum_{k=1}^p C_k M_k}$$

$A_2(0^0)$ est la moyenne Z des A_{kk} .

Dans le cas des mesures osmotiques portant sur le même mélange de molécules polymère, on sait que (39) :

$$\pi/R \text{ TC} = \sum_k \frac{C_k}{M_k} / \sum_k C_k + \sum_k \sum_l A_{kl} C_k C_l / \sum_k C_k$$

On en déduit immédiatement :

$$A_2 = \sum_k \sum_l A_{kl} C_k C_l / \left[\sum_k C_k \right]^2$$

en prenant les mêmes cas particuliers que ci-dessus :

Pour $A_{kl} = \sqrt{A_{kk} A_{ll}}$ $\sqrt{A_2} = \sum_k C_k \sqrt{A_{kk}} / \sum_k C_k$

$\sqrt{A_2}$ est la moyenne en poids des $\sqrt{A_{kk}}$.

Pour $A_{kl} = \frac{1}{2}[A_{kk} + A_{ll}]$ $A_2 = \sum_k C_k A_{kk} / \sum_k C_k$

A_2 est la moyenne en poids des A_{kk} .

On voit donc qu'il y a entre la valeur de A_2 mesurée à θ nul par diffusion de lumière et la valeur osmotique de A_2 le rapport d'une moyenne Z à une moyenne en poids. Un exemple numérique nous permettra d'illustrer la différence dans les deux cas. L'exemple choisi constitue une approximation grossière du cas des solutions de polyéthylène préparé sous haute pression. Nous supposons qu'on a affaire à un mélange d'un polymère 1 de masse moléculaire assez peu élevée et de molécules peu ramifiées avec un polymère 2 de masse moléculaire très élevée et de molécules très ramifiées donc de forme globulaire compacte. Nous supposons :

$$C_1 = 0,90$$

$$C_2 = 0,10$$

$$M_1 = 10^5$$

$$M_2 = 10^7$$

$$A_{11} = 10 \cdot 10^{-4}$$

$$A_{22} = 0$$

Pour $A_{1,2} = \sqrt{A_{11} A_{22}}$, $A_2(0^\circ)$ [diffusion de la lumière] = $0,07 \cdot 10^{-4}$; A_2 osmotique = $8,1 \cdot 10^{-4}$.

Pour $A_{1,2} = \frac{1}{2}(A_{11} + A_{22})$, $A_2(0^\circ)$ [diffusion de la lumière] = $0,8 \cdot 10^{-4}$; A_2 osmotique = $9 \cdot 10^{-4}$.

Nous montrons en annexe que $P_{kl}(\theta)$ est une fonction d'autant plus rapidement décroissante de θ que le rayon de giration des molécules k et l est plus grand. $P_k(\theta)$ possède la même propriété. Il en résulte qu'au fur et à mesure que l'angle de diffusion augmente, le poids relatif aux molécules de masse élevée diminue dans la moyenne générale qui détermine $A_2(\theta)$.

D'une manière plus précise, il résulte des formules (22) et (24) de l'annexe II que $M_k M_l \cdot P_{kl}(\theta)$, pour des valeurs suffisamment grandes de $\frac{\sin \theta/2}{\lambda'}$, décroît comme $\left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'}\right]^{-6}$ dans le cas des molécules sphériques compactes et comme $\left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'}\right]^{-4}$ dans le cas des molécules de polymère non ramifiées et qu'il n'augmente pas systématiquement avec M_k et M_l . De même $M_k P_k(\theta)$ décroît comme $\left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'}\right]^{-4}$ dans le cas des molécules sphériques compactes et comme $\left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'}\right]^{-2}$ dans le cas des molécules de polymère non ramifiées et n'augmente pas avec M . Par conséquent, dans l'expression de $A_2(\theta)$, les termes relatifs aux molécules fortement ramifiées deviennent progressivement négligeables devant ceux relatifs aux molécules non ramifiées ou peu ramifiées du polymère quand θ augmente.

Il en résulte que, pour $\frac{\sin(\theta/2)}{\lambda'}$ tendant vers l'infini, $A_2(\theta)$ tend vers la valeur de A_2 relative aux molécules non ramifiées, c'est-à-dire vers une valeur un peu supérieure à sa valeur osmotique. Nous voyons, en fait, qu'aux angles de diffusion utilisés dans nos mesures, $A_2(\theta)$ reste encore notablement inférieur à A_2 osmotique (la moitié ou le tiers environ).

Remarquons enfin que la variation de A_2 en fonction de θ entraîne nécessairement une variation de la pente des courbes de KC/I en fonction de C . En particulier, si l'on désigne par $p_0(C)$ la pente de ces courbes pour la concentration C et l'angle nul de diffusion :

$$\left(\frac{\partial A_2}{\partial \sin^2 \theta/2}\right)_{\theta=0} = \frac{\partial p_0}{\partial C} = \left(\frac{\partial^2 [KC/I]}{\partial C \partial \sin \theta/2}\right)_{\theta=0}$$

CONCLUSIONS

Les valeurs de M_w/M_n trouvées par diffusion de la lumière et mesures osmotiques comparées sont absolument disproportionnées avec les valeurs apparentes qui résultent des courbes de polydispersion obtenues par fractionnement et avec les valeurs couramment observées dans les polymères vinyliques. Ces valeurs élevées sont dues à la présence de particules de masse moléculaire énorme qui ne paraissent pas être des agrégats moléculaires mais qu'on pourrait plutôt considérer comme des particules de microgel. Ce sont en tous cas des molécules comportant de très nombreuses ramifications à longue chaîne et possédant peut-être un certain degré de réticulation intramoléculaire qui limite leur gonflement.

Ces résultats expérimentaux sont, dans une certaine mesure, en contradiction avec les résultats théoriques de la première partie. Nous avons en effet montré en théorie, dans le cas des procédés continus de polymérisation, et quand les réactions de copulation interviennent d'une manière notable parmi les réactions de terminaison, ce qui paraît assez probable, M_w/M_n , lorsqu'on fait croître progressivement le taux moyen de ramification et le taux de conversion reste d'abord limité à des valeurs relativement faibles, puis croît brutalement vers l'infini à partir d'un seuil que nous avons défini comme seuil de la microgélification. Des valeurs élevées mais finies de M_w/M_n seraient donc, dans cette théorie, tout à fait improbables. Mais nous savons que cela résulte de l'hypothèse posée au départ après laquelle les réactions de transfert intermoléculaire progresseraient à une vitesse proportionnelle à la taille des molécules intéressées, quelle que soit cette taille. Différents indices dans nos résultats expérimentaux montrent qu'il n'en est certainement pas ainsi. La valeur nulle de A_2 pour les très grosses molécules, la puissance relativement lente de r_z^2 en fonction de M_w , la diminution de l'étalement relatif de la distribution des rayons de giration quand M_w/M_n augmente concordent pour démontrer que les possibilités de croissance des molécules par transfert intermoléculaire deviennent très limitées à partir d'une certaine taille. Nous avons vu qu'il peut en outre intervenir une dépolymérisation (réaction b, b_1 , chapitre I, 1^{re} partie) qui affecte principalement M_w et les moments d'ordre supérieur. Les courbes théoriques devraient être rectifiées pour tenir compte de ces deux phénomènes. Il nous paraît probable que la courbe de M_w/M_n en fonction de b_n ou de $\frac{[P]}{N_1}$ concorde avec les courbes des figures 9 et 10 jusqu'à des valeurs moyennes de M_w/M_n , puis s'infléchit dans la direction de l'axe des abscisses, prenant ainsi la forme d'une courbe en S, le point d'inflexion pouvant être pris arbitrairement comme seuil de la microgélification. Les valeurs très élevées de M_w/M_n trouvées expérimentalement correspondent certainement à des points de la courbe situés au-delà de ce seuil. S'il en est réellement ainsi, on voit aussitôt qu'il est dépourvu de sens de vouloir, comme l'ont fait certains auteurs (38), calculer un nombre moyen de ramifications à longue chaîne par molécule en se servant des formules de BEASLEY (11) et de la valeur expérimentale de M_w/M_n déterminée, soit par fractionnement, soit par mesures osmotiques et mesures de diffusion de la lumière comparées.

ANNEXE I

Relations entre $\bar{\rho}^2, \bar{\rho}^4, \bar{\rho}^6$, etc., et $\bar{r}^2, \bar{r}^4, \bar{r}^6$.

Supposons la molécule de polymère divisée en n segments dont nous désignerons les centres de gravité par A_p ($p = 1, 2 \dots n$) et soit G le centre de gravité de cette molécule. Alors par définition :

$$\sum_{p=1}^n \overrightarrow{GA_p} = 0 \quad \bar{\rho}^{2k} = \frac{1}{n^2} \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \overrightarrow{A_p A_q}^{2k} \quad \bar{r}^{2k} = \frac{1}{n} \sum_{p=1}^n \overrightarrow{GA_p}^{2k}$$

Nous remarquons que :

$$\overrightarrow{A_p A_q}^2 = \overrightarrow{GA_p}^2 + \overrightarrow{GA_q}^2 - 2 (\overrightarrow{GA_p} \cdot \overrightarrow{GA_q})$$

et que :

$$\sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n \overrightarrow{GA_p}^{2l} (\overrightarrow{GA_p} \cdot \overrightarrow{GA_q}) = \left(\sum_{p=1}^n \overrightarrow{GA_p}^{2l} \overrightarrow{GA_p} \right) \cdot \left(\sum_{q=1}^n \overrightarrow{GA_q} \right) = 0$$

Si nous supposons en outre que la molécule du polymère possède une symétrie sphérique de distribution de ses segments autour de leur centre de gravité G , et si nous appelons θ l'angle de $\overrightarrow{GA_p}$ avec $\overrightarrow{GA_q}$ et $W_q(r, \theta)$ la probabilité pour que le segment A_q se trouve à la distance r de G , l'hypothèse faite revient à poser que $\Sigma W_q(r, \theta)$ est indépendant de θ . Dans ces conditions :

$$\sum_{q=1}^n \overrightarrow{GA_q}^2 \cos^2 \theta = \sum_{q=1}^n \int_0^\infty r^2 W_q(r, \theta) 2\pi r^2 dr \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} \sum_{q=1}^n r_q^2 = \frac{n \bar{r}^2}{3}$$

et

$$\sum_{q=1}^n \overrightarrow{GA_q}^m \cos^{2k+1} \theta = 0$$

En élevant successivement $\overrightarrow{GA_p}^2 + \overrightarrow{GA_q}^2 - 2 (\overrightarrow{GA_p} \cdot \overrightarrow{GA_q})$ aux puissances 1, 2 et 3, en remarquant que $\overrightarrow{GA_p} \cdot \overrightarrow{GA_q} = \overrightarrow{GA_p} \cdot \overrightarrow{GA_q} \cos \theta$ et en tenant compte des résultats précédents, on trouve :

$$\bar{\rho}^2 = 2\bar{r}^2 \quad \bar{\rho}^4 = 2\bar{r}^4 + \frac{10}{3} (\bar{r}^2)^2 \quad \bar{\rho}^6 = 2\bar{r}^6 + 14 \bar{r}^4 \bar{r}^2$$

On en déduit :

$$\frac{\bar{r}^4}{(\bar{r}^2)^2} = 2 \frac{\bar{\rho}^4}{(\bar{\rho}^2)^2} - \frac{5}{3} \text{ et } \frac{\bar{r}^6}{(\bar{r}^2)^3} = 4 \frac{\bar{\rho}^6}{(\bar{\rho}^2)^3} - 28 \frac{\bar{\rho}^4}{(\bar{\rho}^2)^2} + \frac{70}{3}$$

Ces résultats se généralisent sans modification :

1° Au cas où $\bar{\rho}^2, \bar{\rho}^4, \dots, \bar{r}^2, \bar{r}^4$ sont les moyennes relatives aux molécules de même masse moléculaire et de différents degrés de ramification (ce qui était le cas dans le chapitre précédent).
2° Au cas où ils sont les moyennes Z des quantités précédentes dans la distribution des masses moléculaires.

ANNEXE II

DISTRIBUTION DES DIMENSIONS MOLÉCULAIRES DANS LES POLYMÈRES A MOLÉCULES NON RAMIFIÉES

On sait que, pour un polymère monodispersé de degré de polymérisation n , (39) :

$$P_n(\theta) = 1 - \frac{k^3 s^3}{3!} \rho^{-2} + \frac{k^4 s^4}{5!} \rho^{-4} - \frac{k^5 s^5}{7!} \rho^{-6} + \dots \quad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda'}; s = 2 \sin \frac{\theta}{2} \right)$$

 ρ^{-4}, ρ^{-6} ayant le même sens que dans l'annexe I. λ' étant la longueur d'onde de la lumière dans solution.Pour un polymère polydispersé, $P(\theta)$ moyen est la moyenne Z des $P_n(\theta)$ de sorte que :

$$P(\theta) = 1 - \frac{k^3 s^3}{3!} \rho^{-2} + \frac{k^4 s^4}{5!} \rho^{-4} - \frac{k^5 s^5}{7!} \rho^{-6} + \dots$$

Si les molécules du polymère sont linéaires et obéissent à la statistique de GAUSS, on sait d'autre part (40) que :

$$P_n(\theta) = \frac{2}{u^2} (e^{-u} - 1 + u) = 1 - \frac{u}{3} + \frac{u^2}{12} - \frac{u^3}{60} + \dots \text{ avec } u = \frac{8\pi^2}{\lambda'^2} \rho^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

pour un polymère polydispersé :

$$P(\theta) = 1 - \frac{u}{3} + \frac{u^2}{12} - \frac{u^3}{60} + \dots$$

En identifiant les deux expressions de $P(\theta)$ ainsi établies, on voit aussitôt que dans un polymère à chaînes moléculaires linéaires obéissant à la statistique de GAUSS :

$$\rho_z^{-4} = \frac{5}{2} \rho_{z+1}^{-2}; \quad \rho_z^{-6} = \frac{21}{2} \rho_{z+1}^{-2} \rho_{z+2}^{-2}, \text{ etc.}$$

Supposons maintenant que ce polymère ait été obtenu par un processus de polymérisation simple comprenant amorçage, propagation et terminaison de la croissance des chaînes par « disproportionation »; la distribution en poids des degrés de polymérisation suit approximativement la loi $dn = a^2 n e^{-an} dn$ et comme ρ^2 est proportionnel à n on en déduit aussitôt que :

$$\rho_z^{-2} = 3 \rho_n^{-2}; \quad \rho_{z+1}^{-2} = 4 \rho_n^{-2}; \quad \rho_{z+2}^{-2} = 5 \rho_n^{-2}, \text{ etc.}$$

à

$$\rho_z^{-4} = \left(\frac{10}{3} \right) [\rho_z^{-2}]^2; \quad \rho_z^{-6} = \left(\frac{70}{3} \right) [\rho_z^{-2}]^3 \dots$$

Si au contraire la réaction de terminaison des radicaux libres est une réaction de copulation, la distribution en poids des degrés de polymérisation est approximativement de la forme $dn = a^3 n^2 e^{-an} dn$ ce qui entraîne :

$$\rho_z^{-2} = 4 \rho_n^{-2}; \quad \rho_{z+1}^{-2} = 5 \rho_n^{-2}; \quad \rho_{z+2}^{-2} = 6 \rho_n^{-2} \dots$$

Par conséquent :

$$\rho_z^{-4} = \frac{25}{8} [\rho_z^{-2}]^2 \quad \text{et} \quad \rho_z^{-6} = \frac{315}{16} [\rho_z^{-2}]^3$$

ANNEXE III

DIFFUSION DE LA LUMIÈRE PAR UNE SOLUTION D'UN POLYMÈRE HÉTÉROGÈNE DANS SA STRUCTURE

Cette théorie n'a été faite (41, 42) que dans le cas où les molécules en solution ont une dimension négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière. Nous nous proposons ici d'étendre les calculs de ZIMM (40) au cas où les molécules du polymère en solution, tout en étant chimiquement homogènes, sont hétérogènes dans leur structure (ramifications) aussi bien que dans leurs masses moléculaires. Cette hétérogénéité entraîne une variation du deuxième coefficient du viriel en fonction des caractères structuraux du polymère et nous allons chercher à déterminer sa valeur moyenne apparente aux différents angles de diffusion. On sait que, dans le cas général, l'intensité diffusée sous un angle quelconque θ est donnée par :

$$(1) \quad I = K \int_V \int_V \langle \alpha_1 \alpha_2 \rangle \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{1,2} \right] d\tau_1 d\tau_2$$

$d\tau_1, d\tau_2$ étant deux éléments différentiels de volume pris dans le volume diffusant V , $\vec{r}_{1,2}$ le vecteur joignant leurs centres, $\vec{s}$ la différence des rayons vecteurs unité portés respectivement par le rayon lumineux incident et le rayon lumineux diffusé, λ' la longueur d'onde de la lumière dans la solution, et $\langle \alpha_1 \alpha_2 \rangle$ la valeur moyenne du produit des excédents locaux instantanés de la constante diélectrique dans chacun des deux éléments de volume sur sa valeur moyenne uniforme dans la solution. Nous supposons que chaque molécule du polymère peut être divisée en segments identiques de masse M_1 et nous appelons N_0 le nombre d'Avogadro, et n_1, n_2 le nombre de segments du polymère dans chacun des volumes $d\tau_1, d\tau_2$

$$\langle \alpha_1 \alpha_2 \rangle = \frac{M_0^2}{N_0} \left(\frac{d\epsilon}{dc} \right)^2 \langle n_1 n_2 \rangle$$

On peut poser d'autre part :

$$\langle n_1 n_2 \rangle d\tau_1 d\tau_2 = \sum_{\mu_1} \sum_{\nu_2} \rho(\mu, \nu) \frac{d\tau_1 d\tau_2}{V^2}$$

la double somme étant étendue à tous les couples possibles de segments du polymère et $\rho(\mu, \nu)$ étant un coefficient d'interaction égal à 1 lorsque les probabilités de présence de μ_1 dans $d\tau_1$ et de ν_2 dans $d\tau_2$ sont indépendantes. $\rho(\mu, \nu)$ est relié aux fonctions de distribution radiales (39) par les relations

$$(2) \quad \frac{\rho(\mu, \nu)}{V} = \int_V F_1(1) d[1 - \mu, \nu]$$

si μ et ν appartiennent à la même molécule, et :

$$(3) \quad \rho(\mu, \nu) = \int_V F_2(1, 2) d(1 - \mu_1) d(1 - \nu_2)$$

si μ_1 et ν_2 appartiennent à deux molécules différentes.

L'intensité diffusée s'exprime alors par :

$$I = \frac{K}{V^2} \frac{M_0^2}{N_0} \sum_{\mu_1} \sum_{\nu_2} \int_V \int_V \rho(\mu, \nu) \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu\nu} \right) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \frac{K}{V} \frac{M_0^2}{N_0} \sum_{\mu_1} \sum_{\nu_2} \int_V \rho(\mu, \nu) \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu\nu} \right) d\tau_\nu$$

La double somme de la formule (4) se décompose en une partie interne et une partie externe correspondant respectivement au cas des formules (2) et (3).

Évaluation de la partie interne. — Appelant p le nombre des espèces moléculaires présentes dans la solution et différenciant soit par la structure soit par la masse moléculaire, N_k le nombre des molécules de l'espèce k dans le volume V et n_k le nombre de segments dans ces molécules, la partie interne de I s'écrit :

$$I_{\text{int}} = \frac{K}{V} \frac{M_0^2}{N_0} \sum_{k=1}^p N_k \sum_{\mu=1}^{n_k} \sum_{\nu=1}^{n_k} \int_V \rho(r_{\mu\nu}) \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu\nu} \right) d\tau_\nu$$

soit :

$$P_k(\theta) = \frac{1}{n_k^2} \sum_{\mu=1}^{n_k} \sum_{\nu=1}^{n_k} \int_V \frac{\rho(r_{\mu\nu})}{V} \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu\nu} \right) d\tau_\nu$$

et ν appartenant à la même molécule, $\frac{\rho(r_{\mu\nu})}{V}$ se confond ici avec la probabilité $W(\mu, \nu, r)$ pour un segment μ et un segment ν de la même molécule soient séparés par la distance r , de sorte que la formule (5) se confond avec la définition familière des fonctions $P(\theta)$. Alors :

$$I_{\text{int}} = K \frac{M_0^2}{N_0} \sum_{k=1}^p N_k n_k^2 P_k(\theta)$$

Évaluation de la partie externe. — Par combinaison de (3) et (4) :

$$I_{\text{ext}} = \frac{K}{V} \frac{M_0^2}{N_0} \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p N_k N_l \sum_{\mu_1=1}^{n_k} \sum_{\nu_2=1}^{n_l} \int_V \left[\exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu_1\nu_2} \right) d\tau_{\nu_2} \int_V F_2(1,2) d(1-\mu_1) d(2-\nu_2) \right]$$

On pose avec ZIMM (39) :

$$F_2(1,2) = F_1(1) F_1(2) + g_2(1,2)$$

$$A_{kl} = -\frac{N_0}{2V M_k M_l} \int_V g_{2,kl}(1,2) d(1) d(2) \quad \text{avec :} \quad \begin{cases} M_k = n_k M_0 \\ M_l = n_l M_0 \end{cases}$$

On définit d'autre part une fonction $P_{kl}(\theta)$ par :

$$A_{kl} P_{kl}(\theta) = -\frac{N_0}{2V M_k M_l} \frac{1}{n_k n_l} \sum_{\mu_1=1}^{n_k} \sum_{\nu_2=1}^{n_l} \int_V \left[\int_V g_{2,kl}(1,2) d(1-\mu_1) d(2-\nu_2) \right]$$

$$\times \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu_1\nu_2} \right) d\tau_{\mu_1} d\tau_{\nu_2}$$

Compte tenu du fait que l'intégrale du 2^e membre de I_{ext} est indépendante des coordonnées de la configuration relative des deux molécules considérées reste inchangée et compte tenu de ce que l'intégrale $\int_V \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu\nu}\right) d\tau_{\nu}$ est nulle :

$$I_{\text{ext}} = \frac{K}{V^2} \frac{M_0^2}{N_0} \sum_k \sum_l N_k N_l \sum_{\mu_1} \sum_{\nu_2} \int_V \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu\nu}\right) \left[\int_V g_{2,kl}(1,2) d(1-\mu_1) d(2-\nu_2) \right] d\tau_{\mu} d\tau_{\nu}$$

Posant enfin $K' = KV$, I_{ext} se met sous la forme :

$$(9) \quad I_{\text{ext}} = -2K' \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p C_k M_k C_l M_l A_{kl} P_{kl}(\theta)$$

C_k, C_l étant respectivement les concentrations en poids par unité de volume des espèces k et l dans la solution.

Intensité totale diffusée. — Elle s'écrit :

$$(10) \quad I = K' \left\{ \sum_{k=1}^p C_k M_k P_k(\theta) + 2 \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p C_k M_k C_l M_l A_{kl} P_{kl}(\theta) \right\}$$

et par des transformations simples :

$$(11) \quad \frac{K'c}{I} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2(\theta)C$$

$$\text{avec} \quad P(\theta) = \frac{\sum_k C_k M_k P_k(\theta)}{\sum_k C_k M_k} \quad \text{et} \quad A_2(\theta) = \frac{\sum_k \sum_l C_k M_k C_l M_l A_{kl} P_{kl}(\theta)}{[\sum_k C_k M_k P_k(\theta)]^2}$$

Propriétés de $P_{kl}(\theta)$. Posons :

$$\varphi_{kl}(r) = \frac{1}{n_k n_l} \sum_{\mu_1=1}^{n_k} \sum_{\nu_2=1}^{n_l} \int_V g_2(1,2) d(1-\mu_1) d(2-\nu_2)$$

r étant la distance qui sépare les segments μ_1 et ν_2 ,

Posons en outre :

$$(12) \quad \Phi_{kl}(r) = \frac{\int_0^r \varphi_{kl}(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^\infty \varphi_{kl}(r) 4\pi r^2 dr}$$

Alors, (7) se transforme en (13)

$$(13) \quad A_{kl} = \frac{N_0}{2M_k M_l} \int_0^\infty \varphi_{kl}(r) 4\pi r^2 dr$$

et (8) devient :

$$A_{kl} P_{kl}(\theta) = \frac{N_0}{2M_k M_l} \int_0^\infty \varphi_{kl}(r) 2\pi r^2 dr \int_0^\pi \exp\left(\frac{4\pi i}{\lambda'} r \cos \alpha \sin \frac{\theta}{2}\right) \sin \alpha d\alpha$$

osant

$$u = \frac{4\pi r}{\lambda'} \sin \frac{\theta}{2}$$

en tire :

$$P_{kl}(\theta) = \int_0^1 \frac{\sin u}{u} d\Phi_{kl}$$

remarquons que si l'on pose :

$$\psi_{kl}(k) = \frac{1}{n_k^2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \int_V F_1(1) d(1 - \mu, \nu)$$

$$\Psi_{kl}(r) = \frac{\int_0^r \psi_{kl}(r) 4\pi r^2 dr}{\int_0^{\infty} \psi_{kl}(r) 4\pi r^2 dr}$$

devient de la même manière :

$$P_k(\theta) = \int_0^1 \frac{\sin u}{u} d\Psi_{kl}$$

pression analogue à (15). Nous allons effectivement vérifier que $P_{kl}(\theta)$ possède les mêmes propriétés générales que les fonctions $P(\theta)$. En effet $-g_2(1,2)$ est une fonction positive (sauf dans les mauvais cas où se manifeste une tendance à l'agrégation) qui est maxima quand les centres de gravité des deux molécules intéressées coïncident, décroît quand ils s'éloignent et tend vers zéro quand leur distance devient nettement supérieure à la somme des rayons de giration des deux molécules. $\Phi_{kl}(r)$ se comporte évidemment de la même manière (fig. 41 a) et $\Phi_{kl}(r)$ a l'allure représentée sur

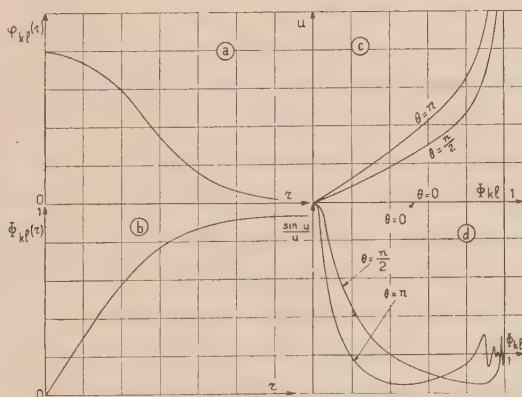


FIG. 41

re des courbes de Φ_{kl} et de Φ_{kl} en fonction de r et des courbes de u et $\sin u/u$ en fonction de Φ_{kl}

figure 41 b. u est une fonction d'autant plus rapidement croissante de Φ_{kl} que $\frac{\sin \theta/2}{\lambda'}$ est plus grand (fig. 41 c) et par conséquent $\frac{\sin u}{u}$ décroît d'autant plus rapidement en fonction de Φ_{kl} que θ est plus grand (fig. 41 d). Il en résulte que $P_{kl}(\theta)$ est une fonction décroissante de θ (à quelques

oscillations éventuelles près autour d'une valeur moyenne uniformément décroissante). Pour $\theta = 0$ il résulte des formules (7) et (8) que $P_{kl}(0) = 1$. Pour $\frac{\sin \theta/2}{\lambda'}$ tendant vers l'infini, $\frac{\sin u}{u}$ tendant vers zéro quel que soit Φ_{kl} et par conséquent $P_{kl}(\theta)$ tend vers zéro. Remarquons enfin que $\Phi_{kl}(r)$ tend d'autant plus lentement vers zéro que la somme des rayons de giration des molécules k et l est plus grande. Parallèlement $\Phi_{kl}(r)$ tend plus lentement vers 1, la pente des courbes $u(\Phi_{kl})$ augmente et $\frac{\sin u}{u}$ tend plus rapidement vers zéro. La modification des courbes de u et $\frac{\sin u}{u}$ en fonction de Φ_{kl} est nulle pour $\theta = 0$ et d'autant plus prononcée que θ est plus grand. Par conséquent $P_{kl}(\theta)$ décroît d'autant plus rapidement en fonction de θ que le rayon de giration des molécules k et l est plus grand.

Expression de $P_{kl}(\theta)$ et de A_{kl} dans deux cas particuliers. — ZIMM (39) admet que l'interaction entre deux molécules de polymère non ramifiées et pas trop étroitement pelotonnées ne se produit que par un couple de segments à la fois et dans ce cas :

$$g_2(1,2) = F_1(1) F_1(2) \sum_{\alpha_1} \sum_{\lambda_2} \chi(r_{\alpha_1 \lambda_2})$$

en négligeant les termes d'interaction d'ordre supérieur. (7) devient alors :

$$A_{kl} = - \frac{2V M_k M_l}{N_0} \sum_{\alpha_1} \sum_{\lambda_2} \int_V d\tau_k \left[\int_V F_1(1) d(1 - \alpha_1) \right] \left[\int_V F_1(2) d(2 - \lambda_2) \right] \left[\int_V \chi(r_{\alpha_1 \lambda_2}) d\tau_{\lambda} \right]$$

et, avec les notations de ZIMM (39) :

$$(16) \quad A_{kl} = - \frac{N_0 X}{2 M_0^2} = A_2 = \text{Cte}$$

(8) se transforme en :

$$A_{kl} P_{kl}(\theta) = - \frac{N_0}{2V M_k M_l n_k n_l} \sum_{\mu_1} \sum_{\nu_2} \sum_{\alpha_1} \sum_{\lambda_2} \int_V d\tau_{\mu} \left[\int_V \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\mu\alpha} \right) d\tau_{\alpha} \int_V F_1(1) d(1 - \mu_1, \alpha_1) \right] \left[\int_V \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{\nu\lambda} \right) d\tau_{\nu} \int_V F_1(2) d(2 - \nu_2, \lambda_2) \right] \left[\int_V \chi(r_{\alpha\lambda}) d\tau_{\lambda} \right]$$

qui, compte tenu de (2), (5) et (16) conduit à :

$$(17) \quad P_{kl}(\theta) = P_k(\theta) \cdot P_l(\theta)$$

et par conséquent à :

$$(18) \quad A_2(\theta) = A_2 = \text{Cte}$$

On peut aussi traiter aisément le cas de molécules sphériques compactes et rigides. Il vaut mieux dans ce cas, reprendre au départ le calcul de la lumière diffusée en utilisant la propriété de ces molécules de diffuser chacune dans son ensemble une lumière en phase avec celle diffusée par son centre et d'amplitude (43) :

$$E_i = \frac{\pi(n^2 - n_0^2)}{\lambda^2 r} E_0 V_k f(u_k)$$

n étant l'indice de la particule, n_0 celui du solvant, r la distance d'observation, E_0 l'amplitude de la lumière incidente, V_k le volume de la particule.

$$f(u_k) = \frac{\sin u_k - u_k \cos u_k}{u_k^3/3}$$

c :

$$u_k = 4\pi \left(\frac{r_k}{\lambda'} \right) \sin \frac{\theta}{2},$$

désignant ici le rayon de la particule.

dors :

$$1 - K \left\{ \sum_{k=1}^P n_k V_k^2 f^2(u_k) + \sum_{k=1}^P \sum_{l=1}^P n_k n_l V_k V_l f(u_k) f(u_l) \int_{V_{k+l}} \exp \left(\frac{2\pi i}{\lambda'} \vec{s} \cdot \vec{r}_{kl} \right) d\tau_l \right\}$$

tant le nombre de molécules d'espèce k (ici les espèces ne diffèrent que par leur taille);

le rayon vecteur qui joint le centre la molécule d'espèce k à celui de la molécule d'espèce l , et V_l le volume d'une particule de diamètre égale à la somme des diamètres des molécules k et l .

l'intégrale du deuxième membre de l'équation précédente est égale à $-V_{k+l} f(u_k + u_l)$.

D'autre part, une généralisation immédiate d'un calcul de ZIMM (39) conduit à :

$$A_{kl} = \frac{N_0 V_{k+l}}{2 M_k M_l} = \left[\frac{A_{kk}^{1/3} + A_{ll}^{1/3}}{2} \right]^3$$

on déduit, après transformations convenables et identification avec l'équation (10) :

$$P_{kl}(\theta) = f(u_k) \cdot f(u_l) \cdot f(u_k + u_l)$$

par ailleurs :

$$P_k(\theta) = [f(u_k)]^2$$

comportement asymptotique de $P_k(\theta)$ et de $P_{kl}(\theta)$. — Les formules (17) et (20) permettent de préciser ce comportement dans le cas des pelotes statistiques non ramifiées et des molécules sphériques compactes.

Pour les premières, ZIMM (40) a donné l'expression de $P_k(\theta)$. Pour les grandes valeurs de $\frac{\theta/2}{\lambda'}$, b étant la longueur de l'élément statistique de la chaîne et M_0 sa masse :

$$P_k(\theta) \sim \frac{3M_0}{4\pi^2 b^3 M_k} \left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'} \right]^{-2}$$

par conséquent :

$$P_{kl}(\theta) \sim \left(\frac{3M_0}{4\pi^2 b^2} \right)^2 \frac{1}{M_k M_l} \left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'} \right]^{-4}$$

pour les molécules sphériques :

$$P_k(\theta) \sim \frac{9 \cos^2 u_k}{u_k^4}$$

leur moyenne peut se mettre sous la forme

$$\frac{3}{128\pi^3 V_k r_k} \left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'} \right]^{-4}$$

Enfin

$$P_{kl}(\theta) \sim -\frac{27}{4} \frac{2 \cos^2(u_k + u_l) + \cos u_k + \cos u_l}{u_k^2 u_l^2 (u_k + u_l)^2}$$

Sa valeur moyenne peut se mettre sous la forme :

$$-\frac{3}{1024} \frac{1}{\pi^4 V_k V_l} \frac{1}{2 + \frac{r_k}{r_l} + \frac{r_l}{r_k}} \left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'} \right]^{-6}$$

Elle est inférieure en valeur absolue à (24) :

$$\frac{1}{1024} \frac{1}{\pi^4 V_k V_l} \left[\frac{\sin \theta/2}{\lambda'} \right]^{-6}$$

CHAPITRE IV

LE COMPORTEMENT VISCOSIMÉTRIQUE
DES SOLUTIONS DE POLYÉTHYLÈNE

ude du coefficient k' . — La figure 14 montre que, dans le domaine des concentrations étudiées, les courbes η_{sp}/c en fonction de c sont rectilignes. Leur te peut être caractérisée par le coefficient k' de HUGGINS :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

ous avons porté sur les figures 42 et 43 les valeurs de k' en fonction de $[\eta]$ r les fractions obtenues par un simple tour de précipitation fractionnée à

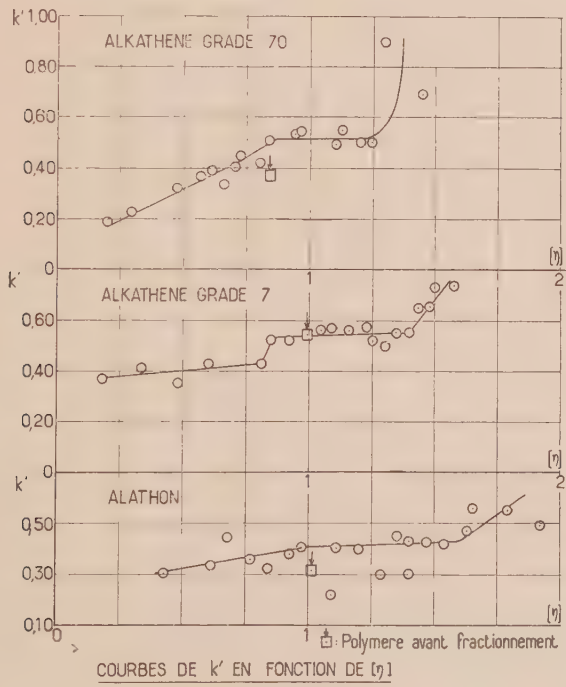


FIG. 42

Courbes de k' en fonction de la viscosité intrinsèque pour les fractions tirées de deux Alkathènes et de l'Alathon

ir de quatre polyéthylènes choisis à titre d'exemple, ainsi d'ailleurs que la ur de k' relative au polymère originel. Sur la figure 43 nous avons en outre ésenté les mêmes données pour les fractions tirées de l'Alkathène grade 2 par

deux tours de précipitation fractionnée et pour celles tirées de l'Alkathène grade 2 par fractionnement en triangle. Les points figuratifs sont naturellement quelque peu dispersés, car la précision sur k' est toujours assez médiocre. L'ensemble des courbes obtenues permet néanmoins de tirer quelques conclusions assez nettes :

1° Les premières fractions, correspondant aux valeurs les plus élevées de $[\eta]$ ont toujours un k' nettement plus fort que les autres;

2° Dans la zone des $[\eta]$ moyens, la courbe (k' , $[\eta]$) présente un palier plus ou moins long qui fait suite à une portion de courbe fortement inclinée;

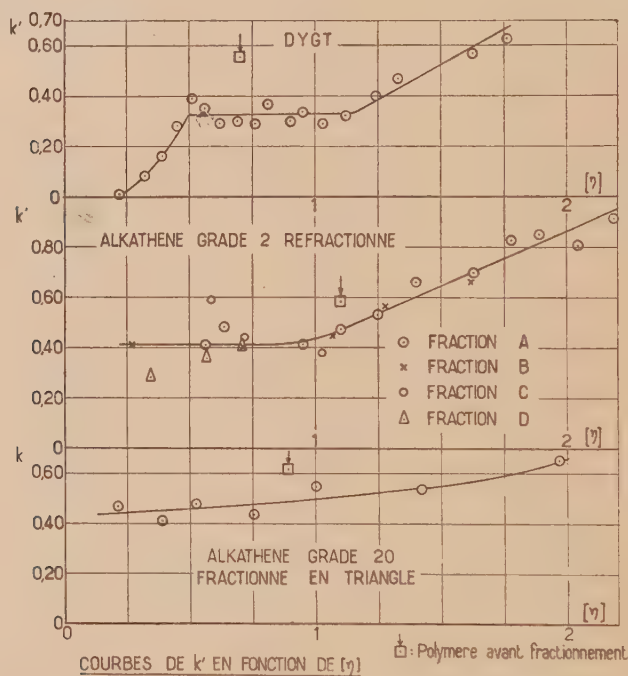


FIG. 43

Courbes de k' en fonction de la viscosité intrinsèque pour les fractions tirées du D Y G T par fractionnement simple, de l'Alkathène grade 2 par fractionnement répété et de l'Alkathène grade 20 par fractionnement en triangle.

3° Aux faibles valeurs de $[\eta]$, k' décroît fréquemment et prend parfois dans les dernières fractions des valeurs très faibles, dont la mesure comporte d'ailleurs beaucoup d'imprécision;

4° Le fractionnement à 2 tours de précipitation auquel l'Alkathène grade 2 a été soumis ne modifie pas les relations de k' à $[\eta]$, les sous-fractions provenant des différentes fractions se plaçant approximativement sur une même courbe. Ceci est dû au fait que ce fractionnement procède par division, sans regroupement des fractions;

5° Le fractionnement en triangle, qui procède par division et regroupements alternés, altère profondément l'allure de la courbe (k' , $[\eta]$) en faisant disparaître la cassure caractéristique des autres courbes. Il ne subsiste qu'une croissance

te et uniforme de k' en fonction de $[\eta]$. (L'Alkathène grade 20 soumis à un fractionnement simple donne au contraire une courbe (k' , $[\eta]$) du même type que les de la fig. 42.)

L'interprétation de ces phénomènes paraît claire. On sait (44) que le coefficient k' caractéristique de la souplesse et de la densité en polymère de la pelote macromoléculaire. Il croît quand cette pelote devient à la fois plus rigide et plus compacte. (C'est à ce titre qu'il est caractéristique du pouvoir solvant.) Les particules de microgel constituées par des molécules comportant de nombreuses ramifications à longue chaîne, et peut-être un certain degré de réticulation interne, possèdent un k' élevé en raison de leur structure compacte ($A_2 \neq 0$). Ces particules sont entraînées préférentiellement dans les fractions de tête. La décroissance de k' en fonction de $[\eta]$ dans ces fractions mesure la diminution du taux moyen des ramifications à longue chaîne (ou du pourcentage de microgel). Le tiers est atteint lorsque la quasi-totalité du microgel a été précipité. L'interprétation de la décroissance de k' aux faibles valeurs de $[\eta]$ est moins évidente. Elle correspond peut-être à une configuration moins enroulée des molécules à chaîne courte.

La longueur de la partie inclinée des courbes dans la zone des fortes viscosités intrinsèques est variable suivant les polyéthylènes. Il est assez naturel de penser qu'elle est en relation avec le pourcentage de microgel dans le polymère. La comparaison des courbes relatives à l'Alkathène grade 2 et à l'Alkathène grade 7 est à cet égard assez caractéristique. Déterminé par fractionnement, osmométrie et viscosimétrie, M_w/M_n est plus fort dans le second que dans le premier. Par diffusion en lumière, on obtient le résultat inverse, ce qui prouve que la sous-estimation de M_w/M_n par fractionnement est plus accentuée dans l'Alkathène grade 2 que dans l'Alkathène grade 7, donc que le pourcentage de microgel y est plus élevé. On constate effectivement que la partie descendante de la courbe (k' $[\eta]$) y est aussi plus longue.

On voit en outre que la sélectivité du fractionnement par précipitation est égale vis-à-vis du microgel : la partie inclinée de la courbe (k' $[\eta]$) devrait être presque verticale puisque nous avons vu (fig. 8) que pour les forts taux de ramification, $[\eta]$ ne croît presque plus avec M . Enfin si le fractionnement en triangle reflète fortement la sélectivité de séparation des masses moléculaires, on voit que, dans la suite des regroupements méthodiques auxquels il procède, il supprime toute sélectivité de séparation du microgel.

VARIATION DE k' DANS LES MÉLANGES SOLVANT-PRÉCIPITANT

On sait que, par addition de précipitant dans une solution de polymère, on provoque une contraction des pelotes macromoléculaires, ce qui entraîne à la fois une diminution de $[\eta]$ et une augmentation de k' . Les solutions de polyéthylène se comportent à cet égard d'une manière tout à fait anormale. L'addition progressive de précipitant provoque bien une diminution régulière de $[\eta]$, ce qui prouve qu'une partie importante des molécules du polymère subit une contraction progressive. Mais le coefficient k' décroît lui aussi en général, passe par un minimum et recommence à croître lorsqu'on approche du seuil de précipitation. Le phénomène est particulièrement accusé quand on opère sur une fraction de tête du polymère, dans laquelle le microgel s'est plus ou moins concentré. C'est le cas de la fraction 1 d'Alkathène grade 2, obtenue en précipitant 20 p. 100 du polymère dans sa solution dans le toluène par addition de polyéthylène glycol et étudiée dans

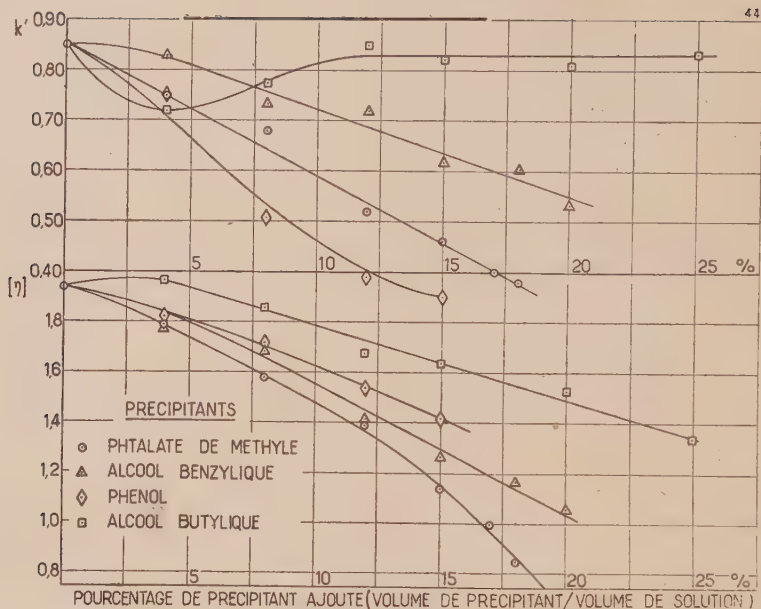


Fig. 44

Variation de k' et de $[\eta]$ en fonction de la nature et de la quantité de précipitant ajouté dans la solution pour la fraction 1 de l'Alkathène grade 2 dissoute dans la tétraline à 80°

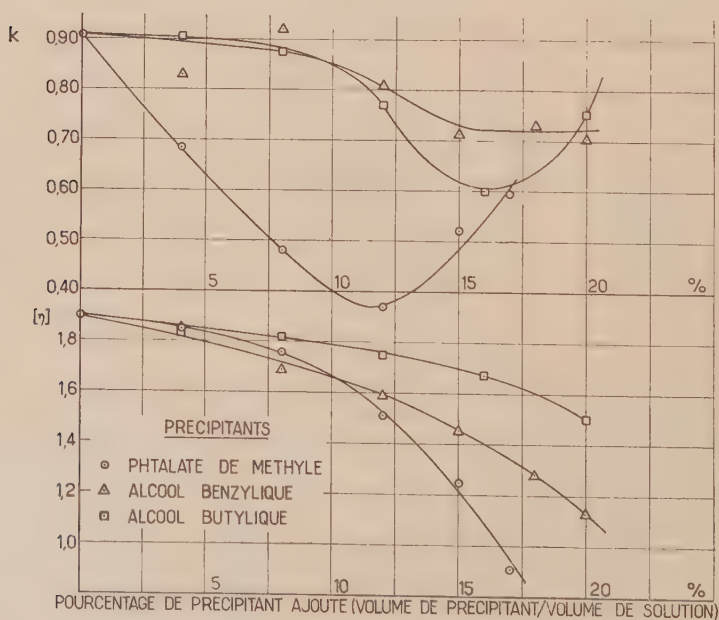


Fig. 45

Variation de k' et de $[\eta]$ en fonction de la nature et de la quantité de précipitant ajouté dans la solution pour la fraction 1 de l'Alkathène grade 2 dissoute dans le xylène à 80°

figures 44 et 45. Le coefficient k' de cette fraction est très élevé (0,85 à 0,90) qui prouve une forte teneur en microgel. Sa décroissance, quand on ajoute du précipitant, affecte aussi bien la solution de cette fraction dans le xylène que sa solution dans la tétraline. Elle est plus prononcée avec un précipitant énergique (phthalate de méthyle ou phénol) qu'avec un précipitant faible (alcool butylique). Nous avons parallèlement examiné par diffusion de la lumière une solution diluée de cette fraction (0,9 g par litre) à laquelle nous avons ajouté successivement 10 p. 100, 10 p. 100 et 15 p. 100 de phthalate d'éthyle, ce précipitant étant choisi pour la raison de son indice de réfraction très voisin de celui du solvant, ce qui supprime l'effet des phénomènes d'absorption préférentielle sur le diagramme de diffusion. Les courbes de Kc/I en fonction de $\sin^2 \theta/2$ ont été représentées sur la figure 46

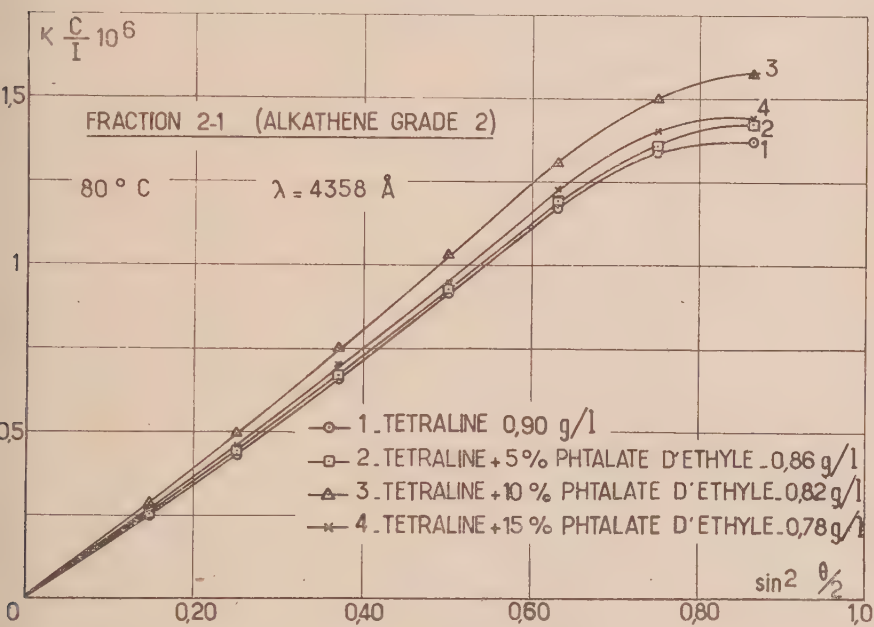


FIG. 46

Courbes représentatives de l'évolution de la dissymétrie du diagramme de diffusion de la lumière en fonction de l'angle de diffusion pour la fraction 1 de l'Alkathène grade 2 dissoute dans la tétraline à 80 °C lorsqu'on ajoute du précipitant dans la solution :

- 1° Tétraline seule, $C = 0,90$ g/litre;
- 2° Tétraline + 5 % phthalate d'éthyle, $C = 0,86$ g/litre;
- 3° Tétraline + 10 % phthalate d'éthyle, $C = 0,82$ g/litre;
- 4° Tétraline + 15 % phthalate d'éthyle, $C = 0,78$ g/litre.

représente, comme de coutume, la différence entre l'intensité diffusée par la solution et celle diffusée par le solvant mixte de même composition). Nous voyons que la pente de ces courbes augmente avec le taux de précipitant, passe par un maximum pour une teneur voisine de 10 p. 100 en précipitant puis décroît. Cela indique manifestement une agglomération moléculaire prédominante jusqu'à une addition de 10 p. 100 de précipitant et dont l'effet sur la taille moyenne des molécules se trouve ensuite contrebalancé par la contraction progressive de toutes les

macromolécules au fur et à mesure des additions ultérieures de précipitant. Il est improbable que l'agglomération affecte les molécules peu ramifiées qui, pour une teneur de 10 p. 100 en phtalate de méthyle, sont loin de leur seuil de précipitation (situé entre 18 et 20 p. 100). Il est probable au contraire qu'elle affecte d'une manière progressive les particules de microgel. Mais nous avons vu que ces particules sont pratiquement impénétrables les unes aux autres et par conséquent peu aptes de se souder étroitement entre elles en solution diluée. Les agglomérats qu'elles peuvent former doivent donc être assez lâches. Chacun de ces agglomérats se comporte alors comme une particule sphérique de structure moins compacte que les particules élémentaires qui lui ont donné naissance. Or le coefficient k' d'une suspension de sphères ne dépend pas de leur taille mais il décroît

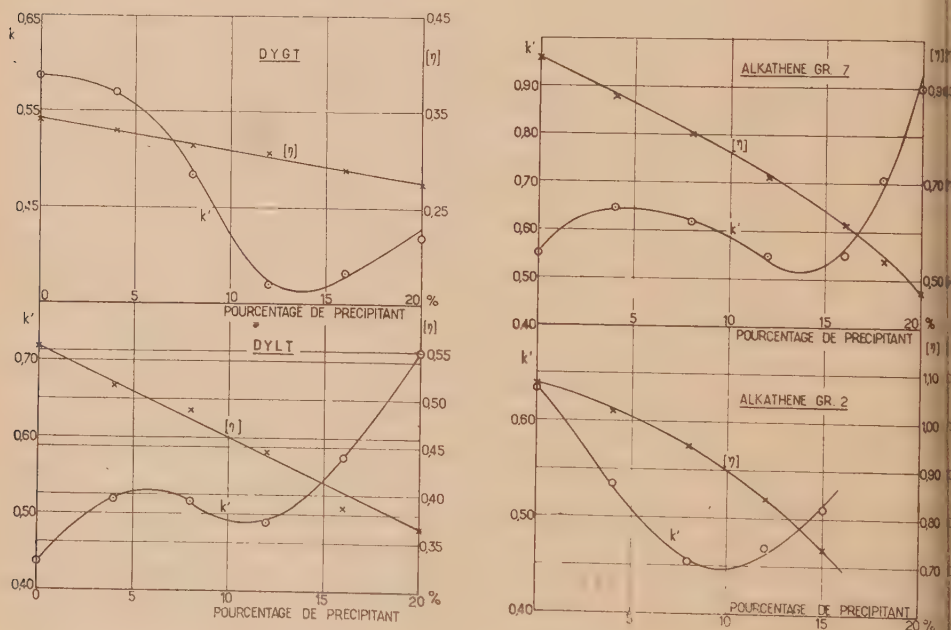


FIG. 47

Variation de k' et de $[\eta]$ en fonction du taux de précipitant dans la solution pour deux polyéthylènes « Bakélite » et pour deux Alkathènes dissous dans la tétraline à 80 °C

quand décroît leur rigidité ou leur imperméabilité au solvant (45). Il doit donc être ici plus faible pour les agglomérats que pour les particules isolées de microgel. Comme la contribution du microgel à la valeur moyenne du k' de la fraction est importante, cela explique la diminution progressive du k' moyen au fur et à mesure de l'addition du précipitant, jusqu'au moment où cet effet se trouve annulé et contrebalancé par celui de la contraction progressive de l'ensemble des pelotes macromoléculaires du polymère. La viscosité intrinsèque, au contraire, ne peut pas être influencée d'une manière notable par la formation d'agglomérats parce que leur contribution à la viscosité intrinsèque moyenne de la fraction doit être faible, de même d'ailleurs que la contribution initiale des particules de microgel qui les constituent.

Cette anomalie de comportement s'observe aussi, bien qu'elle soit moins marquée, sur les solutions des polyéthylènes commerciaux non fractionnés (fig. 47). sauf dans le cas de l'Alkathène grade 2, la chute de k' , lorsqu'on ajoute du récipitant, n'est pas immédiate. Elle est précédée d'un palier ou même d'un maximum qui marque le début de la formation des agglomérats.

Une explication du défaut de sélectivité du fractionnement pour le microgel des molécules hautement ramifiées peut être trouvée à la lumière de ce phénomène. En effet, si ces particules ne sont susceptibles que d'une agglomération seule, la taille des agglomérats formés doit être très limitée en raison de la facilité avec laquelle ils peuvent se disloquer. Leur décantation doit être lente et contrariée par la plus faible influence perturbatrice. Elle ne doit pouvoir s'opérer, en fait, qu'au fur et à mesure de l'absorption et de l'entraînement de ces agglomérats, par des gouttelettes de coacervat formées par les autres molécules du polymère, c'est-à-dire progressivement et parallèlement à la précipitation de ces dernières.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous allons en guise de conclusion à ce travail résumer et rassembler les résultats acquis :

1^o Cherchant à préciser le mécanisme des réactions de synthèse des polyéthylènes « Haute pression », nous avons montré, sur la base des résultats de l'analyse des liaisons éthyléniques présentes dans les polyéthylènes et de la détermination comparée du degré de ramification de leurs molécules, que : *a*. Les réactions de terminaison mutuelle avec combinaison (copulation) représentent un processus plus probable que les réactions de terminaison mutuelle sans combinaison (disproportionation); *b*. Des réactions de dépolymérisation, aboutissant, dans la plupart des cas, à la scission d'un fragment très court de la macromolécule ramifiée, paraissent le processus le plus probable de formation des liaisons éthyléniques; Ces mêmes réactions constituent vraisemblablement un processus fréquent de terminaison dont l'effet sur la distribution des masses moléculaires peut être assimilé à celui des réactions de transfert au monomère; *d*. Le pourcentage des réactions de copulation parmi les réactions de terminaison peut être déduit de la connaissance du taux des liaisons éthyléniques dans le polymère si l'on néglige les réactions de disproportionation.

2^o Étudiant, sur la base de ces conclusions, les caractéristiques théoriques de la structure moléculaire des polyéthylènes, nous avons montré que l'intervention combinée des réactions de transfert intermoléculaire et des réactions de copulation aboutit à la formation de macromolécules géantes assimilables à des particules de microgel, mais ne peut jamais aboutir à la formation d'un gel macroscopique. En négligeant l'intervention de certains phénomènes modérateurs (dépolymérisation éventuelle, raréfaction des réactions de transfert intermoléculaire dans les grosses molécules très ramifiées) nous avons vu qu'au-delà d'un taux de

conversion limite, tous les moments d'ordre supérieur ou égal à 2 de la distribution des masses moléculaires deviennent infinis et nous avons pris arbitrairement cette limite comme seuil de la microgélification. L'effet des réactions de copulation est de créer ou d'accentuer une discontinuité des caractéristiques de la distribution des masses moléculaires qui marque le franchissement de ce seuil et d'abaisser le taux de conversion limite et le degré moyen de ramification correspondant à ce seuil.

3° Du fait de l'intervention des réactions de transfert intermoléculaire, la distribution des masses moléculaires dépend fortement de l'agencement adopté pour la conduite de l'opération de polymérisation. Pour un taux de conversion donné, et un taux moyen donné de ramifications à longue chaîne dans les molécules, on obtient l'étalement minimum de la distribution des masses moléculaires quand on peut être assuré que toutes les portions, si petites soient-elles, du mélange réactionnel, sont soumises à la même durée de polymérisation dans les mêmes conditions, ce qui est réalisé dans le procédé discontinu de polymérisation en mélange homogène appelé ici procédé II. Cette condition n'est jamais réalisée dans les procédés continus qui conduisent de ce fait à des distributions plus étalées. Dans ces derniers procédés, les conditions d'homogénéisation du mélange ont une grande influence sur le résultat de l'opération. Un brassage dans le sens perpendiculaire à l'écoulement, qui atténue ou supprime les différences de vitesse d'écoulement, diminue l'étalement de la distribution. Un brassage dans le sens parallèle à l'écoulement, qui retarde l'écoulement de certaines portions du mélange et accélère celui de certaines autres, augmente l'étalement de la distribution.

4° Étudiant expérimentalement la structure moléculaire d'un certain nombre d'échantillons de polyéthylènes commerciaux, nous avons montré que, parmi les procédés proposés jusqu'ici pour le fractionnement de ce polymère, le plus simple et le plus efficace à la fois, paraît être le procédé classique de la précipitation fractionnée, à condition de choisir un précipitant énergique qui permette d'obtenir une séparation spontanée de la phase précipitée sous forme de coacervat. Toutefois, en opérant à des températures suffisamment basses pour éviter de dégrader le polymère, le fractionnement en masses moléculaires s'accompagne d'un fractionnement en degrés de ramification qui doit nuire, dans une certaine mesure, à l'efficacité de séparation des masses moléculaires.

5° Sur des fractions relativement homogènes obtenues par des fractionnements répétés, nous avons établi une relation de la forme classique entre la viscosité intrinsèque et la masse moléculaire. Nous avons montré, à la fois théoriquement et expérimentalement, qu'une relation de cette forme cesse d'être valable pour les fractions de haut poids moléculaire dont la viscosité intrinsèque plafonne à une valeur limite pratiquement indépendante de leur masse moléculaire.

6° Corrigéant d'une manière simple et empirique les résultats obtenus par des fractionnements à un seul tour de précipitation, et contrôlant le légitimité et l'efficacité de cette correction par une comparaison avec les résultats obtenus à partir de fractionnements répétés, nous avons établi les courbes de distribution de masses moléculaires des échantillons de polyéthylène étudiés. Toutefois, nous avons renoncé à tenir compte d'une manière adéquate de l'étalement considérable de la distribution des masses moléculaires dans les fractions de haut poids moléculaire, car il paraissait impossible de le faire sur la base de mesures viscosimétriques et osmotiques comparées. De ce fait, les courbes de distribution obtenues ne peuvent être considérées comme fidèles que dans la zone des poids moléculaires

ibles et moyens. Elles nous ont néanmoins permis de calculer d'une manière valable les masses moléculaires moyennes en nombre des échantillons et de montrer, par comparaison avec les résultats de HARRIS, qu'elles sont très sensiblement inférieures aux masses moléculaires osmotiques mesurées par cet auteur.

7° La comparaison des résultats obtenus par fractionnement sur les différents échantillons montre que les courbes de distribution des masses moléculaires de ces produits ont évidemment la même forme générale, mais que l'étalement relatif de la distribution est plus grand dans les polyéthylènes américains que dans les Alkathènes d'origine anglaise. Elle montre aussi que les Lupolen renferment une proportion de microgel beaucoup plus considérable que les autres polyéthylènes, ce qui révèle des différences probables dans les procédés de polymérisation de ces produits.

8° L'étude par diffusion de la lumière d'un certain nombre de ces échantillons confirme l'étalement extraordinaire de la distribution de leurs masses moléculaires, dans la zone des très forts poids moléculaires, étalement qu'on peut caractériser par le rapport M_w/M_n . Nous avons montré, ce qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été établi, que les masses moléculaires moyennes en poids obtenues par diffusion de la lumière paraissent indépendantes du solvant et de la température des mesures et qu'elles ne sont donc probablement pas des masses moléculaires d'agrégaats. L'étude de la variation du deuxième coefficient du viriel en fonction de l'angle de diffusion, celle de la variation du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire moyenne en poids, celle de l'étalement de la distribution des rayons de giration concordent pour démontrer l'importance des phénomènes modérateurs, négligés dans la théorie, et la limitation probable de M_w des masses moléculaires moyennes d'ordre supérieur.

9° La comparaison des résultats obtenus par diffusion de la lumière sur les Alkathènes d'une part et les polyéthylènes « Bakelite » d'autre part confirme les conclusions tirées de l'analyse par fractionnement : à un étalement plus large de la distribution dans la zone des poids moléculaires faibles et moyens correspond aussi un étalement plus large de la distribution dans la zone des forts poids moléculaires et un étalement plus large de la distribution des rayons de giration. Toutefois, à M_w/M_n égal, les courbes de distribution « z » des rayons de giration paraissent voisines dans les deux catégories de polyéthylènes.

10° La présence de microgel dans les polyéthylènes se révèle aussi par l'étude du comportement viscosimétrique des solutions diluées de ces corps. Le coefficient k' , caractéristique de l'interaction hydrodynamique des macromolécules en solution, est plus élevé dans les fractions de fort poids moléculaire et l'étude de la variation dans les différentes fractions d'un même polymère permet de suivre la séparation des macromolécules très ramifiées, c'est-à-dire du microgel. L'anomalie très marquée du comportement de k' dans les mélanges solvant-précipitant révèle la structure compacte de ces macromolécules très ramifiées et justifie leur assimilation à des particules de microgel. Elle permet en même temps d'expliquer en partie le défaut de sélectivité de la précipitation fractionnée de ces particules.

En terminant cet exposé, c'est pour nous un devoir agréable d'exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui ont bien voulu s'intéresser à nous et faciliter la réalisation de notre tâche.

Ce travail a été effectué au *Laboratoire central des Services chimiques de l'État*. Je tiens à remercier son directeur, M. l'ingénieur en chef CHEDIN à qui je dois

mon orientation dans la voie de la chimie macromoléculaire, et qui n'a cessé de me témoigner son intérêt.

Je tiens aussi à remercier M. HENRY qui a bien voulu se charger d'effectuer les analyses spectrographiques infrarouges et M^{lle} COURTECUISSÉ pour ses déterminations d'indice d'iode. Mes remerciements vont également à mes collaborateurs pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail : M. VANDONI par l'exécution de mesures ébullioscopiques, M^{me} CHAMBONNET et M. GABET par l'exécution de fractionnements et de mesures osmotiques, M^{lle} INIZAN par l'exécution de mesures viscosimétriques.

Ce travail a été financé pour une part importante par le *Centre national d'étude des télécommunications*. Je dois une reconnaissance spéciale à M. SEGUIN, ingénieur en chef de cet organisme, qui a été à l'origine de cette étude en nous posant le problème de la détermination de la distribution des masses moléculaires dans les polyéthylènes, qui nous a procuré les échantillons étudiés et qui n'a cessé de témoigner de son intérêt pour le succès de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

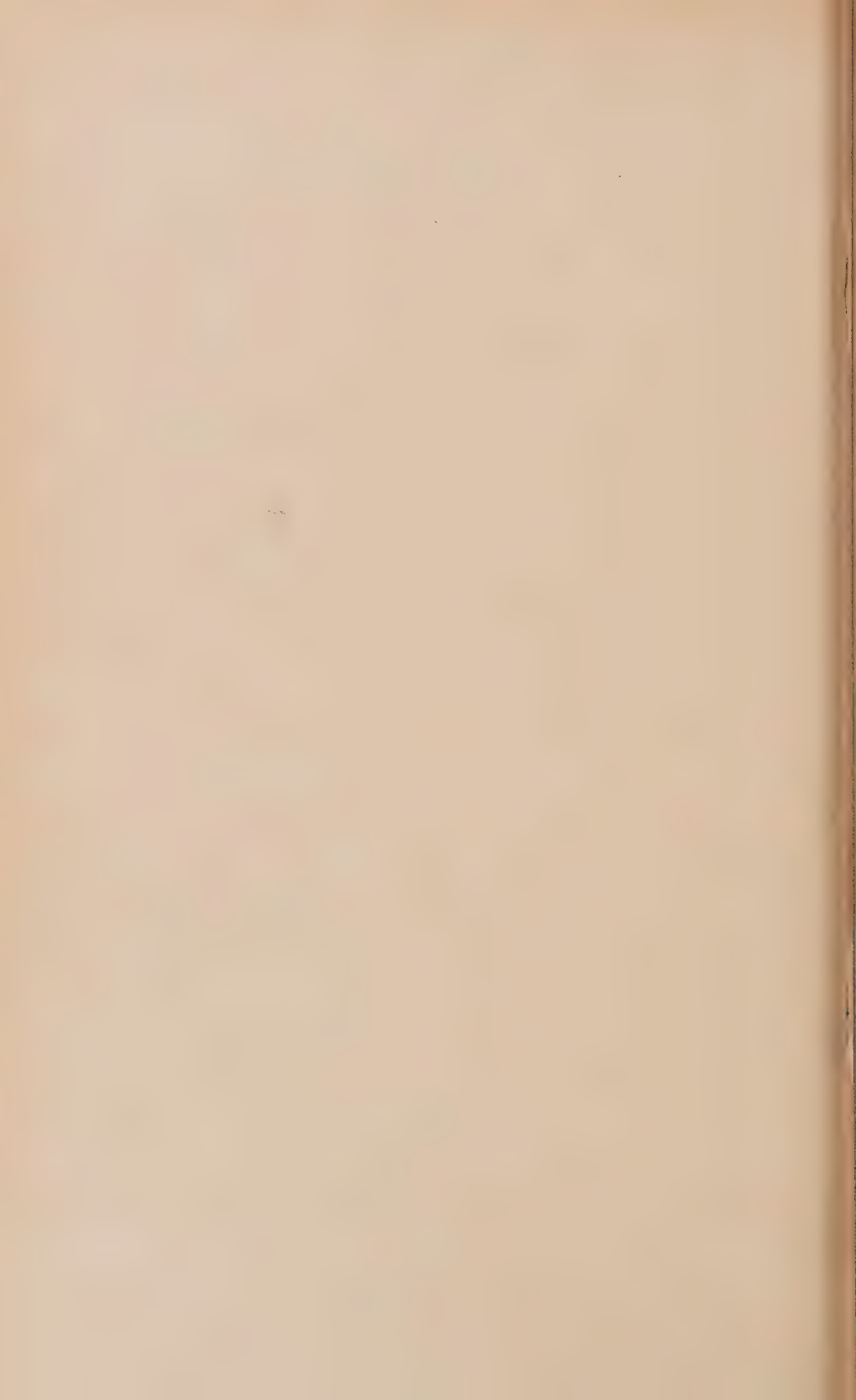
- (1) FOX et MARTIN. — *Proc. Roy. Soc.*, **175**, 226 (1940).
- (2) THOMPSON et TORKINGTON. — *Trans. Farad. Soc.*, **41**, 246 (1945).
- (3) CROSS, RICHARDS, WILLIS. — *Disc. Farad. Soc.*, **9**, 235 (1950).
- (4) RUGG, SMITH, WARTMAN. — *J. Polymer Sci.*, **11**, 1 (1953).
- (5) BRYANT et VOTER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6113 (1953).
- (6) FORMIGONI. — *Symp. Intern. Chim. Macromol.*, Milan-Turin (sept.-oct. 1954), 854.
- (7) SLOWINSKY, WALTER, MILLER. — *J. Polymer Sci.*, **19**, 353 (1956).
- (8) RUGG, SMITH et WARTMAN. — *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **57**, 398 (1953).
- (9) ROEDEL. — *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6110 (1953).
- (10) HARLEN, SIMPSON, WADDINGTON, WALDRON et BASKETT. — *J. Polymer Sci.*, **18**, 589 (1955).
- (11) BEASLEY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6123 (1953).
- (12) BRYANT. — *J. Polymer Sci.*, **6**, 359 (1951).
- (13) BEVINGTON. — *Trans. Farad. Soc.*, **48**, 1045 (1952).
- (14) OAKES et RICHARDS. — *J. Chem. Soc.*, 2929 (1949).
- (15) FLORY. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 453 (1945).
- (16) FLORY et FOX. — *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1904 (1951).
- (17) BAMFORD et TOMPA. — *Trans. Farad. Soc.*, **50**, 1097 (1954).
- (18) HOPFF, GOEBEL et KERN. — *Makromol. Chem.*, **IV**, 240 (1950).
- (19) STOCKMAYER et ZIMM. — *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
- (20) ÜBERREITER, ORTHMAN et SORGE. — *Makromol. Chem.*, **8**, 21 (1952).
- (21) DESREUX. — *Proc. Intern. Colloq. Macromol.* Amsterdam, 346 (1949).
- DESREUX et SPIEGELS. — *Bull. Soc. Chim.*, Belg., **59**, 476 (1950).
- (22) SOCCI et LANZAVECCHIA. — *Symp. Intern. Chim. Macromol.*, Milan-Turin (sept.-oct. 1954), 497.
- (23) NICOLAS. — *C. R.*, **236**, 809 (1953).
- (24) TUNG. — *J. Polymer Sci.*, **20**, 495 (1956).
- (25) MEFFROY-BIGET. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **4**, 458 (1954).
- (26) DESREUX et BISCHOFF. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **59**, 93 (1950).
- (27) ZIMM et MEYERSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 911 (1946).
- (28) SCHÖN et SCHULZ. — *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, **2**, 14 (1954).
- (29) MARON et LOU. — *J. Polymer Sci.*, **14**, 29 (1954).
- (30) OTH, OTH et DESREUX. — *J. Polymer Sci.*, **10**, 551 (1952).
- (31) KUNST. — *Thèse*, Paris, 26 (1949).
- (32) DE VAUCOULEURS. — *Ann. de Phys.*, **5**, 213 (1950).
- (33) THURMOND. — *J. Polymer Sci.*, **8**, 607 (1952).
- (34) HARRIS. — *J. Polymer Sci.*, **8**, 353 (1952).
- (35) NICOLAS. — *C. R.*, **242**, 2720 (1956).
- (36) KITSON, OEMLER et MITCHELL. — *Anal. Chem.*, **21**, 404 (1949).

- 7) BILLMEYER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6118 (1953).
 - 8) MOORE. — *J. Polymer Sci.*, **20**, 137 (1936).
 - 9) ZIMM. — *J. Chem. Phys.*, **14**, 164 (1946).
 - 0) ZIMM. — *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).
 - 1) STOCKMAYER. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 58 (1950).
 - 2) KIRKWOOD et GOLDBERG. — *J. Chem. Phys.*, **18**, 54 (1950).
 - 3) KASTLER. — La diffusion de la lumière par les milieux troubles. p. 18, Hermann et Cie, Paris (1952).
 - 4) CRAGG et BIGELOW. — *J. Polymer Sci.*, **16**, 177 (1955).
 - 5) EIRICH et RISEMAN. — *J. Polymer Sci.*, **4**, 417 (1949).
-



TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION.....	7
PREMIÈRE PARTIE	
Étude théorique de la structure moléculaire des polyéthylènes	
CHAPITRE I. — Considérations préliminaires, sur la synthèse et la structure moléculaire des polyéthylènes « haute pression ».....	8
CHAPITRE II. — Distribution des masses moléculaires et des ramifications dans le procédé I de polymérisation.....	24
CHAPITRE III. — Distribution des masses moléculaires et des ramifications dans les procédés II et III de polymérisation.....	42
CHAPITRE IV. — Comparaison de la distribution des masses moléculaires dans les procédés I et II de polymérisation. Étude d'un cas intermédiaire.....	57
CONCLUSIONS de la première partie.....	64
DEUXIÈME PARTIE	
Étude expérimentale de la structure moléculaire des polyéthylènes	
CHAPITRE I. — Techniques expérimentales.....	67
CHAPITRE II. — Étude de la polydispersité par fractionnement.....	80
CHAPITRE III. — Étude de la polydispersité par diffusion de la lumière.....	133
CHAPITRE IV. — Le comportement viscosimétrique des solutions de polyéthylène.....	157
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	163
BIBLIOGRAPHIE.....	166



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

ACTION DES ULTRASONS SUR LES COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES

Vu et approuvé :

Paris, le 14 mars 1957.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH.

